Склабінський Всеволод Іванович -
д-р. техн. наук, професор.
Сфера наукових інтересів: гідродинаміка та масообмін у процесах із використанням вихрових течій, дослідження та впровадження у виробництво апаратів із вихровими й високотурбулізованими одно- та двофазними потоками.

Ляпощенко Олександр Олександрович -
канд. техн. наук, доцент.
Сфера наукових інтересів: процеси та обладнання нафтогазової промисловості, зокрема технології сепарації газоконденсатних і водонафтових сумішей, розроблення та впровадження високоефективних інерційно-фільтруючих газосепараторів, крапле- і тумановловлювачів.

Артюхов Артем Євгенович -
канд. техн. наук, ст. викладач.
Сфера наукових інтересів: вихрові тепло-масообмінні пристрої.

В.І.Склабінський, О.О.Ляпощенко, А.Є.Артюхов. Технологічні основи нафто- та газопереробки

В.І.СКЛАБІНСЬКИЙ
О.О.ЛЯПОЩЕНКО
А.Є.АРТЮХОВ

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ НАФТО- ТА ГАЗОПЕРЕРОБКИ

**Міністерство освіти і науки,
молоді та спорту України
Сумський державний університет**

В.І.СКЛАБІНСЬКИЙ
О.О.ЛЯПОЩЕНКО
А.Є.АРТЮХОВ

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ НАФТО- ТА ГАЗОПЕРЕРОБКИ

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України

**Суми
Сумський державний університет
2011**

УДК 665.6+662.76 (075.8)
ББК 35.514Я73
С 43

Рецензенти:
О.Л. Становський - доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри нафтогазового та хімічного машинобудування Одеського національного політехнічного університету;
Б.В. Копей - доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри морських нафтогазових технологій Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу;
Я.М. Ханик - доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хімічної інженерії Національного університету «Львівська політехніка»

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів, які навчаються за напрямом підготовки «Машинобудування» (лист №1/11–12226 від 29.12.2010 р.)

Склабінський В.І.
С 43 Технологічні основи нафто- та газопереробки: навчальний посібник / В.І.Склабінський, О.О.Ляпощенко, А.Є.Артюхов. – Суми: Сумський державний університет, 2011. – 186 с.: іл.
ISBN

Матеріал посібника викладено відповідно до навчальної програми з дисципліни «Технологічні основи нафто- та газопереробки». На сучасному рівні подані основи органічної хімії нафти та газу, висвітлені основні теорії походження нафти та газу. Наведено методи аналізу та дослідження складу з визначенням основних фізико-хімічних властивостей нафти, нафтопродуктів і вуглеводневих газів. Розглянуто технологічні основи процесів і установки первинної та вторинної переробки нафти, а також розділення та переробки газів.
Книга призначена як навчальний посібник студентам, що навчаються за напрямом підготовки 6.050503 «Машинобудування».

УДК 665.6+662.76 (075.8)
ББК 35.514Я73

© Склабінський В.І., Ляпощенко О.О., Артюхов А.Є., 2011
ISBN © Сумський державний університет, 2011

ЗМІСТ

С.

ВСТУП 5

РОЗДІЛ 1 ОСНОВИ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ НАФТИ І ГАЗУ 8

1.1 Походження нафти і газу. Основні теорії .. 8
1.2 Склад та основні фізико-хімічні властивості нафти і газу 14

Питання для самоперевірки 25
Приклади та контрольні завдання 25

РОЗДІЛ 2 АНАЛІЗ НАФТИ І ГАЗУ. КЛАСИФІКАЦІЯ НАФТИ 28

2.1 Методи аналізу нафти, нафтопродуктів та вуглеводневих газів 28
2.2 Дослідження складу нафти та нафтопродуктів 38
2.3 Технологічна класифікація нафти, методи розділення компонентів нафти і газу 53

Питання для самоперевірки 63
Приклади та контрольні завдання 64

РОЗДІЛ 3 ПЕРВИННА ПЕРЕРОБКА НАФТИ 66

3.1 Підготовка нафти 66
3.2 Атмосферна перегонка 73
3.3 Вакуумна дистиляція 82

Питання для самоперевірки 86
Приклади та контрольні завдання 87

РОЗДІЛ 4 ВТОРИННА ПЕРЕРОБКА НАФТИ 90

4.1 Термодеструктивні процеси 90
4.2 Термокаталітичні процеси 104
4.3 Гідрогенізаційні процеси 120

Питання для самоперевірки 130
Приклади та контрольні завдання 131

РОЗДІЛ 5 РОЗДІЛЕННЯ ТА ПЕРЕРОБКА ГАЗІВ 134

5.1 Підготовка газів, промислова сепарація 134
5.2 Очищення та осушення вуглеводневих газів 138
5.3 Відбензинювання газів, низькотемпературні методи переробки газів 144
5.4 Переробка газів, газофракціонування 159

Питання для самоперевірки 169
Приклади та контрольні завдання 171

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ 176

ДОДАТКИ 179

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК 184

"...Я против того учения,
что нефть наша есть истинный
и выгодный заменитель каменного угля.
Можно топить и ассигнациями..."
Д.И. Менделеев

ВСТУП

За запасами нафти та газу Україна посідає четверте місце в Європі після Норвегії, Великобританії та Нідерландів. На її території розташовані три нафтогазові регіони: Західний (Львівська, Івано-Франківська, Чернівецька, Закарпатська обл.), Східний (Полтавська, Сумська, Харківська та Чернігівська обл.) та Південний (Причорноморсько-Кримський). Таким чином, промислові й прогнозовані запаси нафти в Україні залягають у Дніпровсько-Донецькій нафтогазоносній області, Карпатській та Причорноморській нафтогазоносних провінціях. Перспективними родовищами природного газу є шельфи Чорного та Азовського морів.

Розвідкою і видобутком природного газу в Україні займається переважно компанія «Укргазвидобування» (дочірня компанія Національної акціонерної компанії «Нафтогаз України» [1]), яка проводить понад 80% робіт з пошуково-розвідувального буріння, близько 60% усіх обсягів сейсморозвідки, забезпечує 86% приросту розвіданих запасів газу. Розвідкою і видобутком природного газу на шельфі Чорного та Азовського морів займається державна компанія «Чорноморнафтогаз».

На державному балансі нараховується 289 родовищ вуглеводнів. Експлуатується понад 4300 нафтових та газових свердловин. Україна видобуває за рік понад 19 млрд м^3 газу (2006 р.). Станом на 2004 р. Україна мала 561 млрд м³ розвіданих запасів природного газу (33-тє місце у світі). Нерозвідані запаси газу в Україні 2006 року оцінювали в 4,5 трильйона м^3.

Розроблена провідними фахівцями програма "Нафта і газ України до 2010 р." передбачає довести сумарні обсяги видобутку нафти з конденсатом до 7,5 млн т (для порівняння — у 1996-1997 рр. — 4,1 млн т), а газу — до 35 млрд м^3 (у 1996-1997 рр. — 18,1-18,4 млрд м^3).

Сучасна нафтопереробна промисловість України представлена шістьма нафтопереробними заводами (НПЗ) загальною потужністю первинної переробки 51-54 млн т нафти на рік (це перевищує аналогічні потужності Польщі, Угорщини, Чехії та Словаччини взяті разом). Найпотужніші підприємства нафтопереробної промисловості України розташовані в Кременчуці, Лисичанську і Херсоні. Ці заводи виробляють 50 видів нафтопродуктів (усього відомо понад 300 найменувань цих продуктів). В

умовах сьогодення завантаженість вітчизняних НПЗ знаходиться на рівні 25%. Застарілі технології та обладнання обумовлюють малу глибину переробки нафти — близько 55-65 % проти 80-90% в розвинених країнах. Загальні номінальні потужності установок поглибленої переробки нафти (каталітичного крекінгу, коксування, термічного крекінгу, виробництва масел, бітумів) на всіх НПЗ України становлять 6,92 млн т на рік (1999 р.), з них каталітичного крекінгу — 3,68 млн т на рік, що становить відповідно 13,5% та 7,2% загальних потужностей переробки сирої нафти. Основні поставки нафти — з Росії, Казахстану та вітчизняні. Загальна довжина магістральних газопроводів — 35 тис. км, нафтопроводів — 4 тис. км. Україна має 12 підземних сховищ газу, що за своїм об'ємом є найбільшими в Європі.

Для забезпечення потреб держави у нафтопродуктах високої якості необхідною є перебудова підприємств нафтопереробної промисловості України, спрямована на поглиблення переробки нафти, зниження енерговитрат на її переробку з одночасним підвищенням конкурентоспроможності вітчизняних підприємств. Такого прогресу можна досягнути тільки шляхом докорінної реконструкції діючих і будівництва нових потужностей НПЗ із застосуванням сучасних технологій і обладнання.

Модернізацію нафтопереробної промисловості варто провести за два етапи. На першому етапі (до 2015 р.) необхідно завершити цикл глибокої переробки нафти переважно шляхом будівництва установок каталітичного крекінгу, гідрокрекінгу і вісбрекінгу, а також коксування і виробництва бітуму. При цьому глибина переробки нафти може бути доведена до 73-75%. На цьому етапі необхідно модернізувати установки гідроочищення і каталітичного риформінгу, а також побудувати установки ізомеризації та алкілування з метою випуску високоякісних моторних палив. На другому етапі (2015-2025 рр.) глибину переробки нафти має бути доведено до 85% шляхом будівництва установок деасфальтизації, деметалізації і коксування гудрону, гідрокрекінгу вакуумного газойлю і деасфальтизатів. На цьому етапі має бути побудовано нові установки риформінгу, алкілування та полімеризації, а також нові установки АВТ замість застарілих. Після 2025 р. потребуватимуть здебільшого заміни морально і фізично зношені установки на нові того самого призначення, що забезпечить виробництво усіх основних видів нафтопродуктів з глибиною переробки нафти не нижче 90%, а на новітніх технологічних лініях — не нижче 95%.

Науково-технічне забезпечення нафтогазового комплексу в Україні здійснюють 17 науково-дослідних та проектних інститутів, Українська нафтогазова академія, профільні вищі навчальні заклади.

Книга призначена як навчальний посібник студентам, що навчаються за напрямом підготовки 6.050503 «Машинобудування» фаховим спрямуванням "Обладнання хімічних виробництв і підприємств будматеріалів" зі спеціалізацією "Машини та апарати нафтопереробних виробництв" для вивчення навчальної дисципліни «Технологічні основи нафто- та газопереробки» і може використовуватися на практичних та лабораторних

заняттях, а також під час виконання курсових і дипломних проектів, бакалаврських та магістерських кваліфікаційних робіт.

Автори книги мають на меті дати студентам необхідні знання в професійній підготовці за обраним напрямом підготовки та заповнити гострий дефіцит технічної літератури із зазначеного фахового спрямування та спеціалізації, що спостерігається в Україні останніми роками. Тому навчальний посібник може також бути корисним молодим технологам та інженерно-технічним працівникам, які зайняті у сфері проектування, вдосконалення та експлуатації технологічних установок нафтогазової промисловості.

Обмежений обсяг навчального посібника не дозволяє більш детально висвітлити весь той величезний матеріал, що розкидано у багатьох книгах і публікаціях

У запропонованому навчальному посібнику викладені технологічні основи процесів нафто- та газопереробки. Матеріал навчального посібника логічно пов'язаний та структурований такими розділами.

У першому розділі книги висвітлено органічну та неорганічну теорії походження нафти, розглянуто процеси утворення газу метану. Визначено склад і наведено залежності для розрахунку основних фізико-хімічних властивостей нафти та газу.

У другому розділі викладено методи аналізу та дослідження складу і структури нафти, нафтопродуктів та вуглеводневих газів, а також наведено технологічну класифікацію нафти та розглянуто методи розділення компонентів.

У третьому та четвертому розділах викладено технологічні основи процесів і установки підготовки нафти, атмосферної перегонки та вакуумної дистиляції при первинній переробці нафти, а також термодеструктивні, термокаталітичні та гідрогенізаційні процеси й установки вторинної переробки нафти.

У п’ятому розділі розглянуто технологічні основи процесів та установки комплексної підготовки газів (промислова сепарація, очищення й осушення газів), низькотемпературні методи переробки газів та газофракціонування.

Автори висловлюють щиру вдячність рецензентам за зауваження та цінні поради, висловлені ними під час підготовки книги до видання.

Розуміючи, що уважний і вимогливий читач завжди знайде недоробки та недоліки, автори будуть вдячні читачам за критичні зауваження, поради і побажання, спрямовані на подальше поліпшення її змісту.

РОЗДІЛ 1. ОСНОВИ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ НАФТИ І ГАЗУ

1.1. Походження нафти і газу. Основні теорії

Історія науки знає багато випадків, коли навколо якої-небудь проблеми розпалюються палкі суперечки. Такі суперечки тривають і навколо проблеми походження нафти та газу.

Походження нафти

Питання про походження нафти має не тільки пізнавальне, але й велике практичне значення. «Только тогда, когда мы будем иметь правильное представление о тех процессах, в результате которых возникла нефть, будем знать, каким образом в земной коре образуются ее залежи, мы получим надежные указания, в каких местах надо искать нефть и как надлежит наиболее целесообразно организовать ее разведку», - справедливо писав у 1932 р. академік І.М. Губкін [2].

У розвитку поглядів на походження нафти виділяють чотири етапи: донауковий період, період наукових здогадів, період формування наукових гіпотез, пов'язаний з початком розвитку нафтової промисловості, та сучасний період [3, 4].

Яскравим прикладом донаукових уявлень про походження нафти є погляди польського натураліста XVIII ст. каноніка К. Ключка. Він вважав, що нафта утворилася в раю і є залишком того благодатного жирного ґрунту, на якому цвіли райські сади. Але після гріхопадіння Бог вирішив покарати людство і зменшив урожайність землі, видаливши з неї жирну речовину. Одна частина жиру, на думку каноніка, випарувалася під впливом сонячного тепла, а інша опустилася вглиб Землі, де й утворила скупчення нафти.

Прикладом поглядів періоду наукових здогадів є висловлена М.В.Ломоносовим думка про те, що нафта утворилася з кам'яного вугілля під впливом високих температур. У своїй праці «О слоях земных» у середині XVIII ст. він писав: «Выгоняется подземным жаром из приуготовляющихся каменных углей оная бурая и черная масляная материя и вступает в разные расселины...» [3].

З початком розвитку нафтової промисловості питання про походження нафти набуло важливого прикладного значення. Це дало потужний поштовх до появи різних наукових гіпотез.

У 1866 р. французький хімік М. Бертло висловив припущення, що нафта утворилася в надрах Землі при взаємодії вугільної кислоти та лужних металів. Інший французький хімік Г. Біассон у 1871 р. виступив з ідеєю про походження нафти в результаті взаємодії води, вуглекислого газу та сірководню з розпеченим залізом. Обидві ці реакції дійсно приводять до утворення нафтоподібної речовини, а самі гіпотези є першим уявленням про неорганічну теорію походження нафти.

У 1888 р. німецький хімік К. Енглер, нагріваючи жири морських тварин при тиску 1 МПа до температури 320-400 ^{0}С, одержав нафтоподібні продукти. На цій підставі він разом із геологом Г. Гефером висунув гіпотези про походження нафти із тваринного жиру, тобто з органічної речовини.

Сьогодні сформувалися дві теорії походження нафти: органічна та неорганічна.

Ідея органічного походження нафти вперше була викладена М.В. Ломоносовим (1763 р.) [4]. Прихильники органічної теорії стверджують, що вихідним матеріалом для утворення нафти стала органічна речовина.

Відомий ряд гіпотез органічного походження нафти, які по-різному трактують склад вихідного матеріалу, умови і форму його нагромадження і поховання, баланс процесу, умови і фактори перетворення в нафту, фактори і види її міграції. Всі вони базуються на тезах про органічний характер вихідного матеріалу, генетичного зв'язку його нагромадження і перетворення з осадовими породами, сприятливою фаціальною обстановкою і перетворенням у нафту похованого матеріалу в осадовій оболонці Землі. У зв'язку з цим Н.Б. Вассоєвич назвав гіпотезу про походження нафти органічною осадово-міграційною [5]. Джерелом утворення нафти, за цією гіпотезою, є органічні залишки переважно нижчих рослинних і тваринних організмів, що жили в товщі води (планктон) і на дні водойм (бентос). Розпад відмерлих організмів — одна зі стадій їх перетворення в нафту.

В основу сучасних поглядів на походження нафти покладені положення, сформовані академіком І.М. Губкіним у 1932 р. у його монографії «Учение о нефти» [2]. Вчений вважав, що вихідною для утворення нафти є органічна речовина морського мулу, що складається з рослинних і тваринних організмів. Його накопичення на дні морів відбувається зі швидкістю близько 150 г/м^2 площі за рік. Старі шари досить швидко перекриваються молодшими, що зберігає органіку від окислення. Первісне розкладання рослинних і тваринних залишків відбувається без доступу кисню під дією анаеробних бактерій. Далі шар, що утворився на морському дні, опускається в результаті загального прогинання земної кори, характерного для морських басейнів. У міру занурення осадових порід тиск і температура в них підвищуються. Це призводить до перетворення розосередженої органіки в дифузійно розосереджену нафту. Найбільш сприятливі для нафтоутворення тиск 15-45 МПа і температура 60-150 °С, які існують на глибинах 1,5-6 км. Далі, під дією зростаючого тиску, нафта витісняється в проникні породи, по яких вона мігрує до місця утворення покладів.

Таким чином, процес утворення нафти поділяють на три етапи:

1) накопичення органічного матеріалу і його перетворення в дифузійно розосереджену нафту;
2) витискання розосередженої нафти з нафтоматеринських порід у колектори;
3) рух нафти по колекторах і її накопичення в покладах.

У наступні роки положення І.М. Губкіна блискуче підтвердилися. У 1934 р. у нафті, асфальтах та вугіллях були знайдені порфірипи, що входять до

молекули хлорофілу. У 50-ті роки минулого сторіччя Л.І. Горянською і Ф. Смітом були відкриті нафтові вуглеводні в опадах водойм різних типів (у озерах, затоках, морях, океанах). Відкриття найбільших нафтових родовищ в осадових басейнах спочатку між Волгою та Уралом, а потім у Західному Сибіру також доводить положення І.М. Губкіна. Нарешті, у цей час більшість нафтових родовищ світу перебуває в місцях зосередження осадових порід, що містять скам'янілі залишки тварин і рослин.

Разом з тим прихильники органічного походження нафти неспроможні пояснити існування її гігантських скупчень там, де органічної речовини в осадових породах відносно мало. Більше того, досить значні скупчення нафти в Марокко, Венесуелі, США та інших країнах зустрічаються в метаморфічних і вивержених породах, у яких органічної речовини просто не може бути. Донедавна безперечним підтвердженням споріднення нафти і органічного світу вважалися сполуки, що спільні для обох з них. Однак у цей час більшість із цих сполук отримані неорганічним шляхом. При цьому синтезі також отримується значна кількість твердих парафінів, що часто зустрічаються в нафті. Органічна ж теорія пояснити таку частку парафіну в нафті не може.

Абсолютно не вписуються в органічну теорію походження нафти знахідки, зроблені в магматичних породах. Так, у найдавніших кристалічних породах, розкритих Кольською надглибокою свердловиною, зафіксована наявність родинної нафти бітумінозної речовини, а на в'єтнамському шельфі відкриті великі нафтові родовища (Білий Тигр, Вовк, Дракон), де продуктивними виявилися не звичні нафтовикам піщаники і вапняки, а глибинний гранітний масив. Подібне, хоч і невелике, родовище (Оймаша) відоме в Казахстані.

Прихильники неорганічної теорії вважають, що нафта утворилася з мінеральних речовин.

У 1876 р. Д.І. Менделєєв висунув так звану «карбідну» гіпотезу походження нафти [3]. На думку вченого, під час процесів горотворення по тріщинах-розламах, що розсікають земну кору, вглиб проникає вода. Зустрічаючи на своєму шляху карбіди заліза, вона вступає з ними в реакцію, у результаті якої утворюються оксиди заліза і вуглеводні. Потім останні по тих же розламах піднімаються у верхні шари земної кори і створюють нафтові родовища.

Заслугою Д.І. Менделєєва є те, що вперше замість загальних міркувань ним була висунута обґрунтована гіпотеза, що пояснює не тільки хімічний, але і геологічний бік процесу утворення нафти з неорганічних речовин.

Опоненти «карбідної» гіпотези стверджують, що існування карбідів заліза в надрах Землі не доведено, а, крім того, в умовах високих тисків і температур гірські породи стають пластичними і тому існування тріщин, що ведуть до ядра Землі, на їхню думку, неможливе.

У 1892 р. російський геолог В.Д. Соколов, ґрунтуючись на фактах знахідок бітумів у метеоритах, а також на наявності вуглеводнів у хвостах

деяких комет, запропонував «космічну» гіпотезу виникнення нафтових вуглеводнів у корі нашої планети [4]. На його думку, вуглеводні споконвічно були наявні в газопиловій хмарі, з якої сформувалася Земля. Згодом вони стали виділятися з магми і підніматися в газоподібному стані по тріщинах у верхні шари земної кори, де конденсувалися, утворюючи родовища нафти. Опоненти В.Д.Соколова стверджують, що існування в надрах Землі тріщин великої довжини, що з'єднують земне ядро з поверхнею, неможливе. Сучасними ж дослідженнями встановлено, що в атмосфері планет Юпітера, Сатурна, Урана та Нептуна є метан, хоча ніякої органіки на цих планетах не виявлено. Вчені припускають, що метан утворився в умовах високих температур з водню і вуглекислого газу, дуже поширених у космосі.

У 50-ті роки ленінградський геолог-нафтовик Н.А. Кудрявцев зібрав і узагальнив величезний геологічний матеріал з нафтових родовищ світу. Насамперед він підтвердив спостереження Д.І. Менделєєва про те, що багато родовищ виявляються підзонами глибинних розламів земної кори. Крім того, він зібрав відомості про відсутність прямого зв'язку між наявністю нафти і кількістю органічної речовини в породі. Таким місцем є, зокрема, Мархинінський вал на півночі Сибіру, де гірські породи на глибину двох кілометрів буквально просочені нафтою, а кількість вуглецю, що утворився одночасно з породою, становить усього 0,2-0,4%. На цій підставі вчений вважав, що нафтоносність Мархинінського валу пов'язана не з перетворенням органічної речовини, а з наявністю глибинного розламу, по якому вуглеводні піднімалися з надр планети. Так само можна пояснити наявність нафти в кімберлітових трубках, які являють собою канали вибухового розламу земної кори, що утворилися в результаті прориву глибинних газів і магми з надр Землі.

На базі цих та інших фактів Н.А. Кудрявцев висунув «магматичну» гіпотезу створення нафти [3]. На його думку, на значних глибинах в умовах дуже високої температури вуглець і водень утворюють вуглеводневі радикали CH, CH_2 і CH_3. Потім по глибинних розламах вони піднімаються нагору, ближче до земної поверхні. Завдяки зменшенню температури у верхніх шарах Землі ці радикали з'єднуються один з одним і з воднем, у результаті чого утворюються різні нафтові вуглеводні.

Ґрунтуючись на цій гіпотезі, Н.А. Кудрявцев радив шукати нафту не тільки у верхніх шарах, але і значно глибше. Цей прогноз блискуче підтверджується відкриттям нафтових родовищ, що все більш глибоко залягають.

Опоненти Н.А.Кудрявцева стверджують, що в умовах високих температур вуглеводневі радикали існувати не можуть. Однак Е.Б. Чекалюк виконав необхідні розрахунки і показав, що на значних глибинах високий тиск повністю виключає термічну деструкцію вуглеводнів. Крім того, тут відбувається не тільки синтез вуглеводнів з води та вуглекислого газу, а також їх полімеризація, циклізація і конденсація у великі вуглеводневі

молекули. Оптимальні термодинамічні умови для синтезу нафти, на думку вченого, спостерігаються на глибинах близько 100-200 км. Прорив нафтових вуглеводнів ближче до поверхні відбувається по розламах, що виникають у мантії та земній корі.

Донедавна в колишньому СРСР загальновизнаною вважалася теорія органічного походження нафти, відповідно до якої «чорне золото» залягає на глибині 1,5-6 км. Білих плям у надрах Землі на цих глибинах майже не залишилося. Тому теорія органічного походження не дає практично ніяких перспектив щодо розвідки нових великих родовищ нафти.

Інша справа теорія неорганічного походження нафти. У надрах нашої планети є достатня кількість вихідного матеріалу для утворення вуглеводнів. Джерелами вуглецю і водню вважаються вода і вуглекислий газ. Їх вміст у речовині верхньої мантії Землі, за даними Е.К. Мархиніна, становить 180 кг/м^3 і 15 кг/м^3 відповідно [3]. Сприятливе для реакції хімічне середовище забезпечується наявністю закисних сполук металів, уміст яких у вулканічних породах сягає 20%. Утворення нафти буде тривати доти, поки в надрах Землі є вода, вуглекислий газ і закис заліза. Таким чином, теорія неорганічного походження нафти не тільки пояснює факти, що ставлять у тупик «органіків», але й дає нам надію на те, що запаси нафти на Землі значно більше розвіданих на сьогодні, а найголовніше — продовжують поповнюватися.

Останнім часом в Інституті геологічних наук НАН України вченими під керівництвом академіка НАН України І.І. Чабаненка запропонована нова, осадово-неорганічна гіпотеза формування нафтових і газових родовищ [6]. Вона побудована на основі теоретичних уявлень про нафту як продукт синтезу водню і вуглецю в приповерхневих ділянках Землі. Згідно з цією гіпотезою нафтові вуглеводні формуються у верхніх ділянках земної кори, де глибинний водень взаємодіє із седиментогенним вуглецем.

Ця гіпотеза дає відповідь на питання, чому абсолютна більшість нафтових і газових родовищ світу знаходиться в місцях великих відкладень осадових порід. По-перше, саме в цих місцях, у цих геоструктурах, зосереджені великі маси вуглецю, а по-друге, саме в ці геологічні регіони за законом глибинних розломів надходить найбільша кількість водню.

Перевага осадово-неорганічної гіпотези перед магматично-неорганічною у тому, що в ній використовується тільки водень, тоді як механізм магматичної теорії працює тільки за умови надходження з надр Землі вже готових нафтових продуктів.

Гіпотеза осадово-неорганічного утворення нафти має значно більшу ресурсну базу, ніж органічна. За підрахунками на підставі органічної гіпотези нафти вистачить тільки на 100 років, а передбачувана гіпотеза виключає "нафтовий голод".

У цілому можна зробити висновок, що обидві теорії походження нафти досить переконливо пояснюють цей процес, взаємно доповнюючи одна одну. А істина, як і завжди, знаходиться десь посередині.

Походження газу

Метан дуже поширений у природі. Він завжди входить до складу пластової нафти. Багато метану розчинено у пластових водах на глибині 1,5-5 км. Газоподібний метан утворює поклади в пористій і тріщинуватій осадовій породах. У невеликих концентраціях він є у водах рік, озер та океанів, у ґрунтовому повітрі й навіть в атмосфері. Основна ж маса метану розосереджена в осадових і вивержених породах. Нагадаємо також, що наявність метану зафіксовано на кількох планетах Сонячної системи й у далекому космосі.

Таке поширення метану в природі дозволяє припустити, що він утворився різними шляхами.

На сьогодні відомо кілька процесів, що приводять до утворення метану: біохімічний, термокаталітичний, радіаційно-хімічний, механохімічний, метаморфічний та космогенний [3, 4].

Біохімічний процес утворення метану відбувається в мулах, ґрунті, осадових гірських породах і гідросфері. Відомо більше десятка бактерій, у результаті життєдіяльності яких з органічних сполук (білків, клітковини, жирних кислот) утворюється метан. Навіть нафта на значних глибинах під дією бактерій, що є у пластовій воді, руйнується до метану, азоту і вуглекислого газу.

Термокаталітичний процес утворення метану полягає в перетворенні в газ органічної речовини осадових порід під впливом підвищених температури і тиску за наявності глинистих мінералів, що виконують роль каталізатора. Цей процес подібний до утворення нафти. Спочатку органічна речовина, що накопичується на дні водойм і на суші, піддається біохімічному розпаду. Бактерії при цьому руйнують найпростіші сполуки. У міру занурення органічної речовини вглиб Землі й відповідного підвищення температури діяльність бактерій загасає і повністю припиняється при температурі 100 ^{0}C. Однак вже вмикається інший механізм - руйнування складних органічних сполук (залишки живої речовини) у більш прості вуглеводні і, зокрема, у метан, під впливом зростаючих температури і тиску. Важливу роль у цьому процесі здійснюють природні каталізатори - алюмосилікати, що входять до складу різних, особливо глинистих порід, а також мікроелементи і їх сполуки.

Чим же відрізняється в такому разі утворення метану від утворення нафти? По-перше, нафта утворюється з органічної речовини сапропелевого типу - осадів морів і шельфу океанів, утворених з фіто- і зоопланктону, збагачених жировими речовинами. Вихідним для утворення метану є органічна речовина гумусового типу, що складається із залишків рослинних організмів. Ця речовина при термокаталізі утворює, в основному, метан. По-друге, головна зона нафтоутворення відповідає температурам гірських порід від 60 до 150 ^{0}C, які спостерігаються на глибині 1,5-6 км. У головній зоні нафтоутворення поряд з нафтою утворюється і метан (у порівняно малих кількостях), а також його більш важкі гомологи. Потужна зона інтенсивного

утворення газу відповідає температурам 150-200 °С і вище, вона перебуває нижче головної зони створення нафти. У головній зоні газоутворення у твердих температурних умовах відбувається глибока термічна деструкція не тільки розосередженої органічної речовини, але і вуглеводнів горючих сланців і нафти. При цьому утворюється велика кількість метану.

Радіаційно-хімічний процес утворення метану проходить при впливі радіоактивного випромінювання на різні вуглецеві сполуки.

Помічено, що чорні тонкодисперсні глинисті опади з підвищеною концентрацією органічної речовини, як правило, збагачені й ураном. Це пов'язано з тим, що накопичення органічної речовини в опадах робить можливим осадження солей урану. Під дією радіоактивного випромінювання органічна речовина розпадається з утворенням метану, водню й окису вуглецю. Останній сам розпадається на вуглець і кисень, після чого вуглець з'єднується з воднем, також з утворенням метану.

Механохімічний процес утворення метану полягає в утворенні вуглеводнів з органічної речовини (вугіль) під впливом постійних і змінних механічних навантажень. У цьому разі на контактах зерен мінеральних порід утворюються високі напруги, енергія яких і бере участь у перетворенні органічної речовини.

Метаморфічний процес утворення метану пов'язаний з перетворенням вугілля під впливом високих температур у вуглець. Цей процес є частиною загального процесу перетворення речовин при температурі понад 500 ^{0}С. У таких умовах глини перетворюються в кристалічні сланці та граніт, вапняк - у мармур і т.п.

Космогенний процес утворення метану описує розглянута вище «космічна» гіпотеза утворення нафти В.Д. Соколова.

Яке місце займає кожний з цих процесів у загальному процесі утворення метану? Вважається, що основна маса метану більшості газових родовищ світу має термокаталітичне походження. Утворюється він на глибині від 1 до 10 км. Більша частка метану має біохімічне походження. Основна його кількість утворюється на глибинах до 1-2 км.

1.2. Склад і основні фізико-хімічні властивості нафти і газу

Нафта і газ — це теж гірські породи, але не тверді, а рідинні й газоподібні. Разом з іншими горючими осадовими породами (торф, буре і кам'яне вугілля, антрацит) вони утворюють клас каустобіолітів, тобто горючих органічних порід.

Нафта — природна багатокомпонентна система, яка перебуває в умовах пласту в рідинному стані, та складається переважно з вуглеводневих сполук парафінової, нафтенової та ароматичної груп. Нафта - горюча маслянистa рідина зі специфічним запахом.

Визначення хімічного складу нафти та її фракцій важке і до кінця нездійсненне на сьогодні завдання. Навіть склад бензинів відомий лише на 80%. Тому зараз використовуються методи аналізу, що дозволяють визначити груповий хімічний чи структурно-груповий склад нафти та її фракцій. Найменш вивчені компоненти висококиплячих фракцій нафти. Під час складання матеріального балансу групового складу враховуються тільки три класи вуглеводнів: насичені аліфатичні (алкани), нафтенові (циклани) та ароматичні (арени). Крім того, іноді наводять деталізований груповий склад, що відображає також вміст різних індивідуальних вуглеводнів, що входять до складу кожної з груп.

Говорячи про сполуки нафти, розрізняють елементну, фракційну і групову сполуки [7, 8].

Основними елементами нафти є вуглець (83-87%) і водень (11-14%). Найчастіше зустрічаються домішки сірки (до 7%), хоча в багатьох нафтах сірки практично немає. Сірка утримується в нафтах у чистому вигляді (самородна), у вигляді сірководню або меркаптанів. Вона підсилює корозію металів. Азоту в нафтах не більше 1,7%; він зовсім нешкідливий унаслідок своєї інертності. Кисень зустрічається в нафті не в чистому вигляді, а в різних сполуках (кислоти, феноли, ефіри і т.д.); його в нафті не більше 3,6%. З металів у нафті наявні залізо, магній, алюміній, мідь, натрій, олово, кобальт, хром, германій, ванадій, нікель, ртуть та інші. Вміст металів настільки незначний, що вони виявляються лише в золі, що залишається після спалювання нафти.

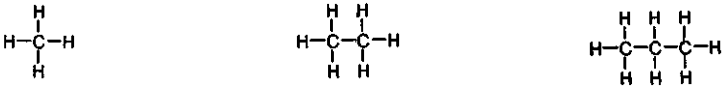
Фракційна сполука нафти визначається при розділенні сполук за температурою кипіння. Фракцією (дистилятом) називається частка нафти, що википає в певному інтервалі температур. Початком кипіння фракції вважають температуру випадання першої краплі пари, що сконденсувалася. Завершенням кипіння фракції вважають температуру, при якій випаровування фракції припиняється. Так, бензини википають у межах 35-205 °С, гаси — 150-315 °С, дизельні палива — 180-350 °С, масла — 350 °С і вище.

Під груповою сполукою нафти розуміють кількісне співвідношення в ній окремих груп, вуглеводнів і сполук.

Вуглеводні — це хімічні сполуки вуглецю і водню. Вони бувають парафінові, нафтенові й ароматичні.

Парафінові вуглеводні (метан, етан, пропан і т.д.) мають хімічну формулу C_nH_{2n+2} (n — число атомів вуглецю) (рис.1). При n від 1 до 4 парафінові вуглеводні є газами, при n від 5 до 15 - рідинами, при n>16 — при звичайних температурах твердими речовинами. Тверді вуглеводні метанового ряду називають парафінами. Температура їх плавлення становить переважно 52-62 °С. У пластових умовах парафіни перебувають у розчиненому стані. Однак при зниженні температури, тиску і виділенні розчиненого газу парафін виділяється з нафти у вигляді кристалів, створюючи тим самим проблеми для її фільтрації в шарі й руху в трубопроводах. Залежно від будови і кількості рідких парафінових вуглеводнів у нафтах, властивості нафтопродуктів, які

одержуються з них, можуть різнитися досить істотно.



Метан Етан Пропан

Рисунок 1 - Будова парафінових вуглеводнів

Нафтенові вуглеводні (циклани) мають хімічну формулу C_nH_{2n} (рис.2). На відміну від парафінових вуглеводнів вони мають циклічну будову. Нафтенові вуглеводні є у всіх фракціях нафти. Вони — найважливіший компонент моторних палив і мастил (поліпшують експлуатаційні властивості бензинів, зменшують залежність в'язкості масел від температури), а також сировина для одержання ароматичних вуглеводнів.

Циклопентан Циклогексан

Рисунок 2 - Будова нафтенових вуглеводнів

Ароматичні вуглеводні (арени) мають хімічну формулу C_nH_{2n-6}(при $n \geq 6$) (рис.3). Циклічна будова ароматичних вуглеводнів на відміну від нафтенових характеризується наявністю подвійних зв'язків. Вони також зустрічаються у всіх фракціях, мають високу розчинну здатність щодо органічних речовин, але високотоксичні.

Бензол Толуол

Рисунок 3 - Будова ароматичних вуглеводнів бензольного ряду

Крім вуглеводнів, нафта містить кисневі, сірчисті й азотисті сполуки. До числа основних кисневих сполук, що є у нафті, належать нафтенові кислоти та асфальто-смолисті речовини. Нафтенові кислоти викликають корозію металів. Асфальто-смолисті речовини — це складні високомолекулярні сполуки, що містять, крім вуглецю та водню, кисень (до 2%), сірку (до 7%) та азот (до 1%). При звичайних температурах вони являють собою або тверду

речовину з малою рідкістю та з густиною, що перевищує густину води. Частина асфальто-смолистих речовин, розчинна в бензині, називається смолою, а нерозчинна — асфальтом.

Вміст сірчистих сполук в окремих нафтах сягає 6%. Однак трапляються і малосірчисті нафти.

Азотисті сполуки представлені, зокрема, порфіринами, які, як вважалося, утворилися із хлорофілу рослин і гемоглобіну тварин. Прихильники теорії органічного походження нафти вбачали в цьому підтвердження своїх положень.

Природні гази - це суміші вуглеводневих і невуглеводневих речовин, які в умовах пласту перебувають у газоподібному стані (у вигляді окремих скупчень - газові поклади або у вигляді газових шапок нафтогазових покладів - вільний газ), або розчиненому (у нафті або у воді) стані, а в стандартних умовах (0,101325 МПа та 20 °С) — тільки в газовій фазі. Природний газ безбарвний, а за відсутності в ньому сірководню не має запаху.

Природні гази поділяють на три групи:

- гази, що добуваються із газових родовищ;
- гази, що добуваються з газоконденсатних родовищ;
- гази, що добуваються разом із нафтою з нафтових родовищ.

Усі гази — це суміші парафінових вуглеводнів з азотом, сірководнем, вуглекислим газом та іншими компонентами, але в різних пропорціях. Гази чисто газових родовищ найбільш легкі, вони на 90% і більше складаються з метану. Гази нафтових родовищ (попутний нафтовий газ) найбільш важкі, метану в них від 30 до 70%. Гази газоконденсатних родовищ дещо важчі, ніж гази чисто газових родовищ, але легші, ніж нафтовий газ; метану в них від 80 до 90%.

Усі попутні гази належать до жирних газів, тому що у їх складі, крім метану, міститься значна кількість етану, пропану, бутану та ін.

Склад попутних газів залежить від природи нафти, у якій вони укладені в природних підземних резервуарах, а також від прийнятої схеми відділення газу від нафти під час виходу зі свердловини. Застосування чотириступінчастої системи сепарації дозволяє значною мірою звільнитися від більш важких газоподібних гомологів метану й одержати попутний газ, близький за складом до природного. Застосування менш опрацьованих схем сепарації і незадовільний режим їх роботи приводять до одержання жирних попутних газів, тобто газів, збагачених гомологами метану – пропаном, бутаном.

Тип нафти і природа розчинених у ній газів, що залягають разом із нею, також впливають на склад попутних газів, які одержуються.

Попутні гази, які одержують з газових шапок нафтового покладу, як правило, міститимуть менше важких вуглеводневих газів, ніж гази, які одержують з чисто нафтових родовищ, де вони були цілком розчинені в нафті.

Більшість із попутних газів є цінною сировиною для одержання зріджених газів і для хімічної переробки. Густина попутних газів, як і всіх вуглеводневих газів, зменшується з підвищенням вмісту метану. Теплота згоряння попутних газів значно вища, ніж газів із чисто газових родовищ і

коливається від 39 до 58 МДж/м^3.

Найбільшу цінність для одержання рідких вуглеводневих газів мають попутні нафтові гази. Нафта на виході сепараторів, залежно від режиму сепарації, також містить значну кількість розчинених у ній важких вуглеводневих газів. Гази, які виділяються з нафти, після сепараторів, містять близько 30% пропану, 30-35% бутану і близько 30% газового бензину. Ці гази, тобто гази, отримані в результаті стабілізації нафти, є цінними для виробництва зріджених газів, що, як правило, і вилучаються на газобензинових заводах.

Штучні, заводські нафтові гази, тобто гази, отримані під час деструктивної, термічної і термокаталітичної переробки нафти, різко відрізняються за своїм складом як від попутних, так і від природних газів. Ця розбіжність полягає в тому, що штучні нафтові гази містять значну кількість ненасичених олефінових вуглеводнів, які є дуже цінною сировиною для різноманітних реакцій органічного синтезу.

Таким чином, основними джерелами для одержання горючих рідких вуглеводневих газів (пропан, бутан) повинні бути попутні гази, гази газоконденсатних родовищ, штучні нафтові гази та гази деструктивної гідрогенізації твердого і рідкого палива. Однак варто зазначити, що гази термічної і термокаталітичної переробки нафти і нафтопродуктів, які містять значну кількість реакційноздатних негранічних вуглеводнів, насамперед повинні піддаватися відповідній переробці для їх фракціонування з подальшим використанням у різних синтезах.

Отже, нафта та нафтопродукти - це складні суміші вуглеводнів і їх гетеропохідних. Аналіз таких сумішей з виділенням індивідуальних сполук потребує багато часу. Тому в технологічних розрахунках при визначенні якості сировини, продуктів нафтопереробки та нафтохімії часто користуються даними технічного аналізу, що полягає у визначенні деяких фізичних, хімічних та експлуатаційних властивостей нафтопродуктів. Із цією метою використовують такі методи, які у комплексі дають можливість охарактеризувати товарні властивості нафтопродуктів у різних умовах експлуатації, зв'язати їх зі складом аналізованих продуктів, дати рекомендації для найбільш раціонального їх застосування:

- хімічні (ґрунтуються на класичних прийомах аналітичної хімії);
- фізичні (передбачають визначення густини, в'язкості, температури плавлення, замерзання та кипіння, теплоти згоряння, молекулярної маси та інших);
- фізико-хімічні (колориметрія, потенціометричне титрування, нефелометрія, рефрактометрія, спектроскопія, хроматографія);
- спеціальні (визначення октанового і цетанового числа моторних палив, хімічної стабільності палив і мастил, корозійної активності, температури спалаху і запалення та інших).

Густина нафти — це її маса в одиниці об'єму.

Отже, густина нафтопродукту ρ, кг/м^3, характеризується співвідношенням

$$\rho=G/V, \quad (1.1)$$

де G — маса нафтопродукту, кг; V — об'єм, що займає нафтопродукт, м^3.

За стандартні прийняті пікнометричний та ареометричний методи визначення густини нафти (ГОСТ 3900-85 «Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности»).

У загальному випадку об'єм, а отже і густина, залежить від температури і тиску. Для рідинних і твердих речовин вплив тиску відносно малий, тому він враховується практично лише для газів та парів.

Рідинні речовини часто характеризують відносною густиною $\rho_{t_2}^{t_1}$, яка визначається як відношення густини речовини при температурі t_1, ^{0}C, до густини води при температурі t_2, ^{0}C.

За стандартну відносну густину нафти і нафтопродуктів прийнято відносну густину ρ_4^{20}, що визначається при 20 ^{0}C щодо густини води при 4 ^{0}C. У незначних інтервалах температур густина нафти і нафтопродуктів змінюється майже лінійно. Відносну густину нафти і нафтопродуктів при інших температурах можна визначити за формулою [4, 9-12]:

$$\rho_2=\rho_1-\gamma(t_2-t_1), \quad (1.2)$$

де ρ_1 та ρ_2 — відносна густина при температурах t_1 та t_2 ($t_2<t_1$), К (^{0}C), відповідно, кг/м^3, γ — середня температурна поправка густини на 1 К (^{0}C).

За кордоном відносну густину часто визначають при 15,5 ^{0}C (60 ^{0}F), віднесену до густини води при цій самій температурі, і позначають ρ_{15}^{15}.

Іноді виникає необхідність взаємного перерахування відносних густин ρ_4^{20} та ρ_{15}^{15}. У ГОСТ 3900-85 наведено таблиці перерахування відносної густини до умов, прийнятих за стандартні у нашій країні. Необхідну для технологічних розрахунків точність надає така формула [9-11]:

$$\rho_{15}^{15}\approx\rho_4^{20}+5\gamma, \quad (1.3)$$

де γ — середня температурна поправка відносної густини на 1 К (^{0}C).

Значення γ для нафти і рідинних нафтопродуктів можна обчислити за емпіричною залежністю Кусакова [11]:

$$\gamma=0{,}001838-0{,}00132\rho_4^{20}. \quad (1.4)$$

Густина нафти та нафтопродуктів ρ_t, кг/м^3, при будь-якій температурі t, ^{0}C, визначається за значенням відносної густини ρ_4^{20}, яке відоме [9]:

$$\rho_t=1000(\rho_4^{20}-\gamma(t-20)). \quad (1.5)$$

Густина ρ, кг/м^3, будь-яких газів і пари залежно від тиску p, кПа, і температури T, К, визначається зі співвідношення [9, 11]:

$$\rho = \frac{G}{V} = \frac{Mp}{zRT} = \frac{M}{22{,}4z}\frac{T_0 p}{T p_0}, \tag{1.6}$$

де G — маса газу або пари, кг; M - молекулярна маса; 22,4 — об'єм 1 моля ідеального газу при нормальних умовах (T_0=273 К, p_0=101,3 кПа), м^3; R=8,314 — газова постійна, Дж/(моль·град); z — коефіцієнт стисливості.

Коефіцієнт стисливості для ідеального газу z=1, для реальних газів і парів при низьких тисках ($p \le 0{,}5$ МПа) беруть $z \approx 1$. Метод визначення z для реальних парів і газів описаний нижче.

Коефіцієнт стисливості z індивідуальних реальних газів і парів можна знайти використовуючи узагальнений графік (рис.А.1, додаток А), за відомими значеннями наведених температури τ та тиску π:

$$\tau = T/T_{кр}, \tag{1.7}$$

$$\pi = p/p_{кр}, \tag{1.8}$$

де T та $T_{кр}$ — фактичне та критичне значення температури відповідно, К; p та $p_{кр}$ — фактичне та критичне значення тиску відповідно, кПа.

Для сумішей коефіцієнт стисливості z також визначається за допомогою графіків рис.4, однак при розрахунку наведених температури τ і тиску π у виразах (1.7) та (1.8) замість критичних параметрів $T_{кр}$ і $p_{кр}$ підставляють значення так званих псевдокритичної температури $T_{п.кр}$ і псевдокритичного тиску $p_{п.кр}$. Останні для парів нафтових фракцій визначаються залежно від характеристичного фактора K, а для сумішей індивідуальних газів – за правилом адитивності [9, 10]:

$$T_{п.кр} = \sum_{i=1}^{n} (yT_{кр})_i, \tag{1.9}$$

$$p_{п.кр} = \sum_{i=1}^{n} (yp_{кр})_i, \tag{1.10}$$

де y — молярна частка i-го компонента в суміші; n — кількість компонентів у суміші.

Вплив хімічної природи нафти і нафтових фракцій на їх фізико-хімічні властивості враховують за допомогою так званого характеристичного фактора K [9, 12, 13]:

$$K = \frac{1{,}216\sqrt[3]{T_{ср}}}{\rho_{15}^{15}}, \tag{1.11}$$

де $T_{ср}$ — середня молярна температура кипіння, К.

Для вузьких нафтових фракцій середню молярну температуру, як правило, заміняють середньооб'ємною (за кривою стандартної розгонки) або температурою 50% точки такої розгонки.

Значення характеристичного фактора для парафінистих нафт і нафтових фракцій K=12,5-13,0, для нафтеноароматичних K=10-11, для сильноароматизованих $K \le 10$.

Молекулярна маса є однією з основних фізико-хімічних характеристик нафти та нафтопродуктів, величина якої показує, у скільки разів молекула цієї речовини важче 1/12 частини маси атома ізотопу вуглецю.

Отже, молекулярну масу індивідуальних речовин розраховують за їх хімічною формулою, з урахуванням кількості та атомної маси елементів, що входять до складу молекули.

Середня молекулярна маса суміші M [9]

$$M=\sum_{i=1}^{n} x_i M_i , \tag{1.12}$$

де M_i — молекулярна маса i-го компонента суміші; x_i — молярна частка i-го компонента відповідно; n — кількість компонентів.

Визначення молекулярної маси нафтопродуктів, як і індивідуальних речовин, проводять різними методами, що пояснюється різноманітністю властивостей цих продуктів. В аналітичній практиці застосовують кріоскопічний, ебуліоскопічний і рідше осмометричний методи. Крім того, існують приблизні розрахункові методи.

Для розрахунку середньої молекулярної маси нафти і нафтових фракцій використовують ряд емпіричних формул. Найбільш поширеною емпіричною формулою для визначення молекулярної маси нафтопродуктів є залежність Воїнова [4, 9-12]

$$M=a+bt+ct^2, \tag{1.13}$$

де a, b, c — константи, різні для кожного класу вуглеводнів; t — середня молярна температура кипіння нафтопродуктів, ^{0}C.

Формула Воїнова для алканів [9-13]

$$M=60+0{,}3t+0{,}001t^2. \tag{1.14}$$

Формула Воїнова для циклоалканів [9]

$$M=(7K-21{,}5)+(0{,}76-0{,}04K)t+(0{,}0003K-0{,}00245)t^2, \tag{1.15}$$

де K - характеристичний фактор.

Формула Крега для нафтових фракцій [9-11]

$$M=\frac{44{,}29\rho_{15}^{15}}{1{,}03-\rho_{15}^{15}}. \tag{1.16}$$

В'язкість визначає здатність рідини і газу чинити опір взаємному переміщенню їх частинок. В'язкість характеризується коефіцієнтом внутрішнього тертя, який називається динамічною в'язкістю.

Для характеристики в'язкості нафти і нафтопродуктів на практиці широко використовується кінематична в'язкість ν, м^2/с, яка дорівнює відношенню динамічної в'язкості μ, Па·с, до густини рідини ρ, кг/м^3:

$$\nu=\mu/\rho. \tag{1.17}$$

Умовна в'язкість (одержала застосування для характеристики високов'язких нафтопродуктів) виражається співвідношенням часу витікання певного обсягу води і нафтопродуктів, або просто часом витікання продукту зі стандартного приладу. В країнах СНД умовну в'язкість визначають порівнянням часу

витікання 200 см^3 води при 20 ^{0}С і такого самого об'єму нафтопродукту при заданій температурі. Умовна в'язкість виражається також у секундах Сейболта і Редвуда (вимірюється на віскозиметрах Сейболта і Редвуда) [4].

В'язкість дуже сильно залежить від температури, тому завжди вказується температура її визначення. У технічних вимогах на нафтопродукти, як правило, нормується в'язкість при 50 ^{0}С і 100 ^{0}С, рідше 20 ^{0}С (ДСТУ ГОСТ 33-2003 (ИСО 3104-94) «Нафтопродукти. Прозорі і непрозорі рідини. Визначення кінематичної в'язкості і розрахунок динамічної в'язкості»). У ДСТУ 33-2003 є таблиці для визначення кінематичної в'язкості нафтопродуктів. Умовна в'язкість (градуси Енглера, ^{0}Е) визначається за ГОСТ 6258-85 «Нефтепродукты. Метод определения условной вязкости».

Для нафти і рідких нафтових фракцій температурна залежність кінематичної в'язкості при високих температурах досить добре описується формулою Гроса [9-11]:

$$lg\frac{\nu_1}{\nu_2}=k\,lg\frac{t_2}{t_1}. \qquad (1.18)$$

При низьких температурах рекомендується формула Філоненко [9]

$$lg\frac{\nu_1}{\nu_2}=k(t_2-t_1). \qquad (1.19)$$

У формулах (1.18) і (1.19) коефіцієнти k для кожного продукту знаходять за двома експериментальними точками температурної залежності кривої в'язкості. В'язкість суміші рідких нафтопродуктів не є адитивною властивістю і, як правило, визначається експериментально. Одержавши хоча б дві експериментальні точки, надалі на ці межі можна поширити рівняння (1.18) та (1.19).

Динамічна в'язкість газів, навпаки, збільшується з підвищенням температури. Залежність в'язкості газів μ_t, Па·с, від температури T, К, описується формулою Сазерленда [13]

$$\mu_t=\mu_0\frac{C+T_0}{C+T}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}, \qquad (1.20)$$

де μ_0 - динамічна в'язкість при температурі T_0=273 К, Па·с; C – константа, що залежить від природи газу.

Питома теплоємність нафтопродукту — це кількість тепла, яке потрібне для нагрівання одиниці маси даного нафтопродукту для підвищення його температури на один градус.

Розрахунок питомої теплоємності c, Дж/(кг·град), рідинних нафтопродуктів у температурних межах t=0-400 ^{0}С проводиться за емпіричною формулою Крега [9, 11]:

$$c=\frac{1{,}687+0{,}00339t}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}}. \qquad (1.21)$$

Формула Бальке та Кі для визначення питомої теплоємності c, Дж/(кг·град), пари парафінистих нафтопродуктів при сталому тиску, близькому до атмосферного [9, 10]:

$$c=\frac{4-\rho_{15}^{15}}{1541}(1{,}8T+211). \tag{1.22}$$

Ентальпія рідинних нафтопродуктів чисельно дорівнює кількості тепла, необхідного для нагрівання одиниці маси продукту від t=0 ^{0}C (T=273 К) до заданої температури. Ентальпією пари при заданій температурі прийнято вважати кількість тепла, необхідного для нагрівання речовини від t=0 ^{0}C (T=273 К) до заданої температури з урахуванням тепла випаровування при тій самій температурі й перегріву пари.

Отже, при використанні ентальпійних графіків, таблиць або формул необхідно мати на увазі, що вони показують умовну величину ентальпії, відлічену від деякого значення, взятого умовно за початок шкали. Так, для рідких і пароподібних нафтових фракцій умовно прийнято, що ентальпія їх у рідкому стані при 0 ^{0}C дорівнює нулю.

Для рідинних нафтових фракцій залежність питомої ентальпії h, кДж/кг, від температури t, ^{0}C, описується емпіричною формулою Крега [9, 11]:

$$h=\frac{1{,}687t+0{,}0017t^2}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}}. \tag{1.23}$$

Для нафтових фракцій у пароподібному стані при тиску, близькому до атмосферного, питому ентальпію H, кДж/кг, звичайно обчислюють за емпіричною формулою Уїра та Іттона [9, 11]:

$$H=(210{,}3+0{,}456t+0{,}000586t^2)(4-\rho_{15}^{15})-309. \tag{1.24}$$

Теплопровідність нафти та нафтопродуктів — це здатність продуктів переносити теплову енергію.

Емпірична формула для теплопровідності λ, кДж/(м·год·К) рідинних нафтових фракцій і нафти за Крегом має вигляд [9, 11, 12]

$$\lambda=\frac{0{,}422-0{,}000228t}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}}. \tag{1.25}$$

Теплопровідність λ, Вт/(м·К), газів і пари при помірних тисках (у межах 3-2000 кПа) практично залежить тільки від температури за Ейкеном [9, 12]:

$$\lambda=(2{,}25-1{,}25/k)c_p\mu, \tag{1.26}$$

де $k=c_p/c_v$ — показник адіабати; c_p — теплоємність при сталому тиску, Дж/(кг·К); c_v — теплоємність при сталому об'ємі, Дж/(кг·К).

Розрахунок теплопровідності λ, Вт/(м·К), газів і парів при будь-якій температурі T, К, за однією відомою точкою проводиться зі співвідношення [9]:

$$\frac{\lambda}{\lambda_1}=\left(\frac{T}{T_1}\right)^n, \tag{1.27}$$

де λ та λ_1 — коефіцієнти теплопровідності при температурах T та T_1, К, відповідно, Вт/(м·К); n — показник ступеня, що визначається для кожного конкретного газу за двома відомими точками.

Теплота згоряння палива — кількість тепла, яка виділяється при повному згорянні рідкого (твердого) або газоподібного палива за нормальних умов. При цьому паливо і продукти його згорання повинні знаходитися за однаковими тиском і температурою.

Вища теплота згоряння палива — кількість тепла, що виділяється при повному згорянні палива, охолодженні продуктів згорання до температури палива і конденсації водяної пари, яка утворилася при окисненні водню, який входить до складу палива.

Нижча (робоча) теплота згоряння палива - кількість тепла, що виділяється при повному згоранні палива і охолодженні продуктів згоряння до температури палива без конденсації водяної пари.

Нижча теплота згоряння палива $Q_н$, кДж/кг, за Менделєєвим [9, 11]:

$$Q_н = 339C + 1030H - 109(O - S) - 25W, \quad (1.28)$$

де C, H, O, S, та W — вміст у паливі вуглецю, водню, кисню, сірки та вологи відповідно, % (мас.).

Для рідинного безводного нафтового палива за Крегом [9, 11]

$$Q_н = 51920 - 8790\rho_{15}^{15} - 211{,}2H, \quad (1.29)$$

$$H \approx 26 - 15\rho_{15}^{15}. \quad (1.30)$$

Для газоподібного палива (суміші вуглеводнів) теплоту згоряння розраховують за правилом адитивності.

Температурою спалаху називається мінімальна температура, при якій пари нафтопродукту утворюють з повітрям суміш, здатну до короткочасного утворення полум'я при внесенні в неї зовнішнього джерела запалення (полум'я, електричної іскри і т.п.) і визначається за ГОСТ 12.1.044-89 «ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения».

Температурою запалення називається мінімальна температура, при якій пари випробовуваного продукту при внесенні зовнішнього джерела запалення утворять стійке незгасаюче полум'я.

Температурою самозапалювання називається мінімальна температура, при якій пари нафтопродуктів у суміші з повітрям запалюються без зовнішнього джерела запалення.

Температура спалаху пов'язана з температурою кипіння досліджуваної речовини. Для індивідуальних вуглеводнів ця залежність за Ормандою і Кревиним [4]:

$$T_{сп} = 0{,}736T_{кип} \quad (1.30)$$

де $T_{сп}$ — температура спалаху, К; $T_{кип}$ — температура кипіння, К.

Питання для самоперевірки

1. Назвіть та охарактеризуйте основні етапи, що історично склалися у розвитку поглядів на походження нафти.

2. Назвіть вчених, якими вперше було висунуто органічну і неорганічну теорії походження нафти та проаналізуйте в чому вони суперечать.

3. Які тези покладені в основу гіпотез органічного походження нафти? На чому базується органічна осадово-міграційна гіпотеза?

4. Поясніть основні положення органічної теорії відповідно до сучасних поглядів та викладіть послідовність процесу нафтоутворення за вченням І.М. Губкіна.

5. Розкрийте суть «карбідної» та «космічної» гіпотез неорганічної теорії походження нафти.

6. У чому полягає осадово-неорганічна гіпотеза формування нафтових і газових родовищ та які її переваги перед магматично-неорганічною?

7. Вкажіть які саме процеси у загальному процесі утворення метану є основними та дайте їх коротку характеристику.

8. Чим відрізняється утворення метану від утворення нафти?

9. Які хімічні елементи входять до складу нафти?

10. Що таке фракція (дистилят) нафти? У яких температурних межах википають бензинові, гасові та дизельні фракції?

11. Покажіть схематично, яку будову мають парафінові, нафтенові та ароматичні вуглеводні.

12. Як відрізняються між собою за складом та властивостями природні гази, що видобуваються з газових, газоконденсатних та нафтових родовищ?

13. Якими фізико-хімічними властивостями характеризуються нафта, рідинні нафтопродукти, пари нафтопродуктів та вуглеводневі гази?

14. Дайте визначення таких теплових властивостей, як вища та нижча теплота згоряння палива, температури спалаху, запалення та самозапалювання відповідно.

Приклади та контрольні завдання

Приклад 1.1. Динамічна в'язкість етану при 0 °С і атмосферному тиску дорівнює μ_0=0,98·10^{-5} Па·с. Визначити динамічну і кінематичну в'язкість етану при 300°С, якщо константа C=225.

Динамічна в'язкість за формулою (1.20)

$$\mu_{300}=\mu_0\frac{C+T_0}{C+T}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}=0{,}98\cdot10^{-5}\cdot\frac{225+273}{225+573}\cdot\sqrt{\left(\frac{573}{273}\right)^3}=18{,}5\cdot10^{-6}\ \text{Па·с}.$$

Густина етану зі співвідношення (1.6)

$$\rho_{300}=\frac{M}{22{,}4}\frac{T_0p}{Tp_0}=\frac{30\cdot273\cdot0{,}1}{22{,}4\cdot573\cdot0{,}1}=0{,}64\ \text{кг/м}^3.$$

Кінематична в'язкість за залежністю (1.17)

$$\nu = \frac{\mu}{\rho_{300}} = \frac{1{,}85 \cdot 10^{-5}}{0{,}64} = 29 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Приклад 1.2. Кінематична в'язкість дистиляту дизельного палива при 20°С та 60°С становить відповідно ν_{20}=0,12 см^2/с, ν_{60}=0,03 см^2/с. Визначити кінематичну в'язкість дистиляту при 100°С.

Коефіцієнт пропорційності залежності (1.18) для дистиляту дизельного палива, визначений за двома значеннями кінематичної в'язкості:

$$k = lg\frac{\nu_1}{\nu_2} \Big/ lg\frac{t_2}{t_1} = lg\frac{0{,}12}{0{,}03} \Big/ lg\frac{60}{20} = 1{,}25 .$$

Кінематична в'язкість дистиляту при 100°С

$$lg\frac{0{,}12}{\nu_{100}} = 1{,}25 \cdot lg\frac{100}{20} = 0{,}874 .$$

Звідси

$$\nu_{100} = 0{,}016 \text{ см}^2/\text{с}.$$

Приклад 1.3. Визначити теплоємність парів нафтопродукту при t=400°С і p=1,5 МПа, який має відносну густину $\rho_{15}^{15} = 0{,}75$, $p_{кр}$=3 МПа і середню температуру кипіння $t_к$=110°С.

Наведені параметри за залежностями (1.7, 1.8)

$$\pi = \frac{p}{p_{кр}} = \frac{1{,}5}{3} = 0{,}5 ;$$

$$t_{кр} = 1{,}05 \cdot t_к + 160 = 1{,}05 \cdot 110 + 160 \approx 276 \text{ °С};$$

$$\tau = \frac{T}{T_{кр}} = \frac{t + 273}{t_{кр} + 273} = \frac{400 + 273}{276 + 273} = 1{,}23 .$$

Теплоємність парів при атмосферному тиску за формулою (1.22)

$$c_{p_0} = \frac{4 - \rho_{15}^{15}}{1541}(1{,}8T + 211) = \frac{4 - 0{,}75}{1541} \cdot (1{,}8 \cdot 673 + 211) \approx 3 \text{ кДж/(кг·К)}.$$

За графіком (рис.А.2, додаток А) за значенням τ та π визначаємо

$$\Delta c_p \approx 8 \text{ кДж/(кг·К)}.$$

Таким чином,

$$c_p = c_{p_0} + \Delta c_p = 3 + 8 = 11 \text{ кДж/(кг·К)}.$$

Приклад 1.4. Визначити ентальпію парів і рідини і приховану теплоту випаровування продукту з відносною густиною $\rho_4^{20} = 0{,}89$ при температурі 390°С.

За довідковими даними [14] визначаємо, що відносній густині $\rho_4^{20} = 0{,}85$ та заданій температурі відповідає ентальпія h_1=993,53 кДж/кг, а відносній густині $\rho_4^{20} = 0{,}9$ та заданій температурі відповідає ентальпія h_2=965,64 кДж/кг.

Методом інтерполяції визначаємо, що різниці густин 0,9–0,85=0,05 відповідає різниці ентальпій 993,53–965,64=27,89, а різниці 0,89–0,85=0,04 різниця x. Маємо пропорцію

0,05-27,89;

0,04-*x,* тоді $x=(27,89\cdot 0,04)/0,05=22,312$

Таким чином,

$$h=993,53-22,312\approx 971,2 \text{ кДж/кг}.$$

Відповідним чином за даними [14] визначаємо ентальпію парів $H=1172,8$ кДж/кг.

Прихована теплота випаровування

$$r=H-h=1172,8-971,2=201,6 \text{ кДж/кг}.$$

Приклад 1.5. Визначити теплоту згоряння сухого нафтозаводського газу такого складу (% об.) H_2=26,3; CH_4=36,3; C_2H_4=15; C_2H_6=17,5; C_3H_6=2,5; C_3H_8=2,4. Густина газу за нормальних умов ρ=0,8 кг/м^3.

Нижча теплота згоряння 1 нм^3 газу

$$\left(Q_p^н\right)_{об}=30,18\cdot CO+25,79\cdot H_2+85,55\cdot CH_4+141,07\cdot C_2H_4+$$
$$+152,26\cdot C_2H_6+205,41\cdot C_3H_6+217,95\cdot C_3H_8+271,11\cdot C_4H_8+$$
$$+283,38\cdot n-C_4H_{10}+348,9\cdot C_5H_{12}+55,85\cdot H_2S=$$
$$=25,79\cdot 26,3+85,55\cdot 36,3+141,07\cdot 15+$$
$$+152,26\cdot 17,5+205,41\cdot 2,5+217,95\cdot 2,4=9629 \text{ ккал/м}^3=40,4 \text{ МДж/м}^3.$$

Теплота згоряння 1 кг газу

$$Q_p^н=\frac{\left(Q_p^н\right)_{об}}{\rho}=\frac{40,4}{0,8}=50,5 \text{ МДж/кг}.$$

Завдання 1.1. Динамічна в'язкість етану при 0°С і атмосферному тиску дорівнює $\mu_0=0,98\cdot 10^{-5}$ Па·с. Визначити кінематичну в'язкість етану при 400 °С, якщо константа C=200.

Завдання 1.2. Визначити наведені температуру і тиск парів нафтопродукту при t=450°С і p=1 МПа, який має відносну густину $\rho_{15}^{15}=0,7$, $p_{кр}$=2,2 МПа і середню температуру кипіння $t_к$=100 °С.

Завдання 1.3. Визначити ентальпію парів і рідини продукту з відносною густиною $\rho_4^{20}=0,86$ при температурі 330 °С.

Завдання 1.4. Визначити нижчу теплоту згоряння сухого нафтозаводського газу такого складу (% об.) H_2=30; CH_4=33; C_2H_4=11; C_2H_6=14; C_3H_6=7; C_3H_8=5. Густина газу за нормальних умов ρ=0,75 кг/м^3.

Завдання 1.5. Визначити приховану теплоту випаровування продукту з відносною густиною $\rho_4^{20}=0,92$ при температурі 270 °С.

РОЗДІЛ 2. АНАЛІЗ НАФТИ І ГАЗУ. КЛАСИФІКАЦІЯ НАФТИ

2.1. Методи аналізу нафти, нафтопродуктів та вуглеводневих газів

Технічний аналіз у нафтогазопереробній промисловості має на меті вирішити такі основні завдання:
1) здійснити виробничо-технологічну оцінку вихідної сировини підприємства і окремих цехів заводу — сирої нафти, вуглеводневих газів, дистилятних та залишкових продуктів;
2) охарактеризувати товарні продукти з урахуванням специфічних особливостей їх призначення і застосування;
3) визначити склад і властивості каталізаторів та адсорбентів, реагентів, технічної води, ряду допоміжних матеріалів.

У технічному аналізі нафти і нафтопродуктів застосовуються різні методи дослідження, основними з яких є:
1) фізичні — визначення густини, в'язкості, температур плавлення, замерзання, кипіння, теплоти згоряння та інших;
2) хімічні, що ґрунтується на принципах якісного та кількісного аналізу;
3) фізико-хімічні — спектроскопія, калориметрія, рефрактометрія, газова і рідинна хроматографія;
4) спеціальні методи випробувань, що моделюють умови, у яких працює той або інший нафтопродукт.

Відповідно до основної галузевої програми **дослідження та оцінка якості нафти** проводиться за такими етапами [8]:
1. Аналіз зразка нафти з визначенням показників: вміст низькокиплячих вуглеводнів, тиск насичених парів при 38 і 50 °С, температура спалаху (у відкритому та закритому тиглях).
2. Фізико-хімічна характеристика нафти з визначенням показників: відносна густина ρ_4^{20}, густина при різних температурах, молекулярна маса, в'язкість при температурі від 0 до 50 °С (через кожні 10 °С), температура застигання, кислотне число, коксівність, зольність, вміст силікогелевих смол, асфальтенів, парафіну (і його температура плавлення), сірки, азоту, води, механічних домішок, солей, нафтенових кислот і фенолів, ванадію та нікелю, елементний склад, фракційний склад.
3. Однократне випаровування нафти з визначенням показників: залежність виходу парової (відгін) і рідинної (залишок) фаз однократного випаровування від температури (не менше чотирьох точок в інтервалі 200-350 °С при атмосферному тиску).
4. Фізико-хімічна характеристика відгонів та залишків з визначенням

показників: відносна густина ρ_4^{20} відгонів і залишків, молекулярна маса відгонів, в'язкість залишків при 50 і 100 °С, температура застигання залишків, коксівність залишків, фракційний склад відгонів та залишків.

5. Перегонка нафти в апараті ректифікації нафти АРН-2 (рис.5), з побудовою кривих істинної температури кипіння (ІТК) за ГОСТ 11011-85 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения фракционного состава в аппарате АРН-2» (відбираються 3% за об'ємом фракції або фракції через кожні 10 °С).

6. Фізико-хімічна характеристика вузьких фракцій нафти з метою побудови кривих показників її якості: відносна густина ρ_4^{20}, показник переломлення, молекулярна маса, в'язкість при 20, 50 і 100 °С, температура застигання, спалаху (у відкритому тиглі), коксівність, вміст азоту, сірки.

7. Перегонка нафти в АРН-2 з одержанням вузьких (через 10-20 °С) фракцій для компаундування та встановлення потенційного виходу дистиляту.

8. Компаундування та визначення потенційного виходу різних дистилятів (бензинових дистилятів, сировини для каталітичного риформінгу, легких гасових дистилятів, гасових дистилятів, дизельних дистилятів, сировини для каталітичного крекінгу, залишків для вторинних процесів, масляних дистилятів).

Рисунок 5 - Апарат ректифікації нафти АРН-2

9. Фізико-хімічна характеристика дистилятів з визначенням показників:

- бензинові дистиляти (густина ρ_4^{20}, кислотність, вміст сірки, фракційний склад, октанове число);
- сировина для каталітичного риформінгу (густина ρ_4^{20}, вміст сірки, фракційний склад);
- легкі гасові дистиляти (густина ρ_4^{20}, в'язкість при 20 і «мінус» 40 °С, температура спалаху та початку кристалізації, кислотність, вміст сірки, ароматичних вуглеводнів, фракційний склад, йодне число, теплота згоряння);
- гасові дистиляти (густина ρ_4^{20}, в'язкість при 20 °С, температура застигання, помутніння та спалаху, кислотність, вміст сірки, фракційний склад, цетанове число);
- дизельні дистиляти (густина ρ_4^{20}, в'язкість при 20 °С, температура

застигання, помутніння та спалаху, кислотність, коксівність 10% залишку, вміст сірки, фракційний склад, цетанове число);

- сировина для каталітичного крекінгу (густина ρ_4^{20}, молекулярна маса, в'язкість при 50 і 100 °С, температура застигання, коксівність, зольність, вміст сірки, ванадію та нікелю, елементний склад, фракційний склад, груповий вуглеводневий склад);

- залишки для вторинних процесів (густина ρ_4^{20}, умовна в'язкість при 50, 80, 100 °С, температура застигання, коксівність, зольність, вміст сірки, ванадію та нікелю, інших металів);

- масляні дистиляти (густина ρ_4^{20}, показник переломлення, в'язкість при 50 і 100 °С, температура застигання, вміст сірки, парафіну).

10. Визначення сумарного потенційного вмісту світлих нафтопродуктів у нафті, а також їх суми за варіантами: бензин — реактивне паливо — дизельне літнє — мазут, бензин — дизельне зимове — дизельне літнє — мазут, бензин — дизельне літнє — мазут.

11. Карбамідна депарафінізація фракцій дизельного палива з одержанням зразків рідкого парафіну та зразків денормалізата.

12. Фізико-хімічна характеристика продуктів депарафінізації з визначенням показників:

- рідинний парафін (густина ρ_4^{20}, показник переломлення, температура застигання, вміст сірки, ароматичних вуглеводнів, чистота н-парафінів, вуглеводневий склад н-парафінів);

- денормалізат (густина ρ_4^{20}, в'язкість при 20 і 50 °С, температура застигання та помутніння, вміст сірки та н-парафінів, дизельний індекс, анілінова точка);

13. Одержання залишків різної глибини відбору від нафти, компаундування залишку від перегонки із фракціями, отриманими під час тієї самої перегонки, і встановлення виходу залишку різної глибини відбору від 200 °С і вище.

14. Фізико-хімічна характеристика залишків різної глибини відбору від нафти з визначенням показників: густина ρ_4^{20}, умовна в'язкість при 50, 80 і 100 °С, температура застигання, спалаху та розм'якшення по кільцю і кулі, коксівність, вміст сірки, глибина проникання голки (пенетраця), розтяжність.

15. Встановлення виходу та якості котельних палив різних марок.

16. Встановлення можливості отримання бітуму.

17. Визначення виходу коксу і дистилятів при коксуванні залишків, матеріальний баланс коксування.

18. Встановлення потенційного вмісту та основних властивостей базових дистилятних і залишкових масел з визначенням показників: вихід суми базових масел, густина ρ_4^{20}, показник переломлення, в'язкість при 50 і 100 °С, вміст сірки, температура застигання.

19. Встановлення потенційного вмісту та основних властивостей базових

масел у залишку вище 350 °С з визначенням показників: вихід суми базових масел, густина ρ_4^{20}, показник заломлення, в'язкість при 50 і 100 °С, вміст сірки, температура застигання.

20. Перегонка нафти в АРН-2 з отриманням фракцій для визначення вуглеводневого складу.

21. Визначення індивідуального вуглеводневого складу бензинових фракцій.

22. Визначення групового вуглеводневого складу фракцій, що википають до 200 °С, з визначенням у кожній фракції вмісту парафінових вуглеводнів (у тому числі нормальної будови), нафтенових і ароматичних вуглеводнів.

23. Визначення групового вуглеводневого складу фракцій — сировини каталітичного риформінгу — з визначенням у кожній фракції вмісту парафінових вуглеводнів (у тому числі нормальної будови), нафтенових і ароматичних вуглеводнів.

24. Визначення групового вуглеводневого складу фракцій, що википають вище 200 °С, у кожній фракції визначається вміст парафіно-нафтенових вуглеводнів, окремих груп ароматичних вуглеводнів, парафінових і нафтенових вуглеводнів, а також структурно-груповий склад.

25. Визначення шифру нафти (відповідно до ОСТ 38.01197-80 «Нефти СССР. Технологическая индексация», який наказом Міністерства палива та енергетики України від 19.06.2002 №364 прийнято для використання в нафтогазовому комплексі України).

Методи аналізу нафти, нафтопродуктів та вуглеводневих газів регламентуються державними стандартами і технічними умовами [8].

Загальні методи аналізу нафти та нафтопродуктів обумовлені прийнятими для використання в нафтогазовому комплексі України державними стандартами, які наведено в табл.1:

Таблиця 1 - Методи аналізу нафти та нафтопродуктів

Стандарт	Найменування (метод визначення показників)
ГОСТ 13379-82	Нефть. Определение углеводородов С1-С6 методом газовой хроматографии
ГОСТ 1461-75	Нефть и нефтепродукты. Метод определения зольности
ГОСТ 2477-65	Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды
ГОСТ 3900-85	Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности
ГОСТ 14203-69	Нефть и нефтепродукты. Диэлькометрический метод определения влажности
ГОСТ 6370-83	Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей
ГОСТ 1431-85	Нефтепродукты и присадки. Метод определения серы сплавлением в тигле

Продовж. табл.1

Стандарт	Найменування (метод визначення показників)
ДСТУ 33-2003 (ISO 3104-94)	Нафтопродукти. Прозорі і непрозорі рідини. Визначення кінематичної в'язкості і розрахунок динамічної в'язкості (ГОСТ 33-2000 (ISO 3104-94), IDT)
ГОСТ 1756-2000	Нефтепродукты. Определение давления насыщенных паров
ГОСТ 2177-99 (ISO 3405-88)	Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава
ГОСТ 3877-88	Нефтепродукты. Метод определения серы сжиганием в калориметрической бомбе
ГОСТ 4255-75	Нефтепродукты. Метод определения температуры плавления по Жукову
ГОСТ 4333-87	Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле
ГОСТ 5985-79	Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа
ГОСТ 6258-85	Нефтепродукты. Метод определения условной вязкости
ГОСТ 6307-75	Нефтепродукты. Метод определения наличия водорастворимых кислот и щелочей
ГОСТ 6356-75	Нефтепродукты. Продукты химические органические. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле
ГОСТ 6793-74	Нефтепродукты. Метод определения температуры каплепадения
ГОСТ 7163-84	Нефтепродукты. Метод определения вязкости автоматическим капиллярным вискозиметром
ГОСТ 8674-58	Нефтепродукты. Определение фракционного состава методом испарения
ГОСТ 8852-74	Нефтепродукты. Метод определения коксуемости на аппарате ЛКН-70
ГОСТ 8997-89	Нефтепродукты. Электрометрический метод определения бромных чисел и непредельных углеводородов
ГОСТ 10577-78	Нефтепродукты. Методы определения содержания механических примесей
ГОСТ 19121-73	Нефтепродукты. Метод определения содержания серы сжиганием в лампе
ГОСТ 19932-99	Нефтепродукты. Определение коксуемости методом Конрадсона

Продовж. табл.1

Стандарт	Найменування (метод визначення показників)
ГОСТ 20287-91	Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания
ГОСТ 21261-91	Нефтепродукты. Метод определения высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания
ГОСТ 1437-75	Нефтепродукты темные. Ускоренный метод определения серы
ГОСТ 2070-82	Нефтепродукты светлые. Методы определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов
ГОСТ 2667-82	Нефтепродукты светлые. Метод определения цвета
ГОСТ 6994-74	Нефтепродукты светлые. Метод определения ароматических углеводородов
ГОСТ 11362-96 (ISO 6619-88)	Нефтепродукты и смазочные материалы. Число нейтрализации. Метод потенциометрического титрования
ГОСТ 15823-70	Масла и смазки. Метод определения давления насыщенных паров
ГОСТ 19199-73	Масла смазочные. Метод определения антикоррозионных свойств

Загальні методи аналізу палив обумовлені прийнятими для використання в нафтогазовому комплексі України державними стандартами, які наведено в табл.2:

Таблиця 2 - Методи аналізу палив

Стандарт	Найменування (метод визначення показників)
ГОСТ 13210-72	Бензины. Метод определения содержания свинца комплексометрическим титрированием
ГОСТ 6073-75	Бензины этилированные. Метод определения содержания бромистых и хлористых выносителей
ГОСТ 4039-88	Бензины автомобильные. Методы определения индукционного периода
ГОСТ 22055-76	Бензины автомобильные. Метод оценки склонности бензинов к образованию паровых пробок
ГОСТ 3338-68	Бензины авиационные. Метод определения сортности на богатой смеси
ГОСТ 6667-75	Бензины авиационные. Метод определения периода стабильности
ГОСТ 7423-55	Бензины авиационные. Метод определения содержания параоксидифениламина
ГОСТ 20924-75	Бензины автомобильные и авиационные. Метод определения интенсивности окраски

Продовж. табл. 2

Стандарт	Найменування (метод визначення показників)
ГОСТ 22054-76	Бензины автомобильные и авиационные. Метод оценки химической стабильности
ДСТУ 1567:2006 (ISO 6246-95)	Нафтопродукти. Бензини автомобільні та палива авіаційні. Метод визначення смол випарюванням струменем» (ГОСТ 1567-97 (ISO 6246-95), IDT; ISO 6246:1995, MOD)
ГОСТ 511-82	Топливо для двигателей. Моторный метод определения октанового числа
ГОСТ 6321-92 (ISO 2160-85)	Топливо для двигателей. Метод испытания на медной пластинке
ГОСТ 8226-82	Топливо для двигателей. Исследовательский метод определения октанового числа
ГОСТ 9144-79	Топливо для двигателей. Метод определения термической стабильности в статических условиях
ГОСТ 17323-71	Топливо для двигателей. Метод определения меркаптановой и сероводородной серы потенциометрическим титрованием
ГОСТ 18597-73	Топлива для двигателей. Метод определения коррозионной активности в условиях конденсации воды
ГОСТ 11065-90	Топливо для реактивных двигателей. Расчетный метод определения низшей удельной теплоты сгорания
ГОСТ 11802-88	Топливо для реактивных двигателей. Метод определения термоокислительной стабильности в статических условиях
ГОСТ 17749-72	Топливо для реактивных двигателей. Спектрофотометрический метод определения содержания нафталиновых углеводородов
ГОСТ 17750-72	Топливо для реактивных двигателей. Метод определения люминометрического числа на аппарате типа ПЛЧТ
ГОСТ 17751-79	Топливо для реактивных двигателей. Метод определения термоокислительной стабильности в динамических условиях
ГОСТ 18598-73	Топливо для реактивных двигателей. Метод определения коррозионной активности при повышенных температурах
ГОСТ 21103-75	Топливо для реактивных двигателей. Метод определения мыл нафтеновых кислот
ГОСТ 5066-91 (ISO 3013-74)	Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации

Продовж. табл. 2

Стандарт	Найменування (метод визначення показників)
ГОСТ 8489-85	Топливо моторное. Метод определения фактических смол (по Бударову)
ГОСТ 3122-67	Топлива дизельные. Метод определения цетанового числа
ГОСТ 19006-73	Топливо дизельное. Метод определения коэффициента фильтруемости
ГОСТ 22254-92	Топливо дизельное. Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре

Загальні методи аналізу нафтових олив обумовлені прийнятими для використання в нафтогазовому комплексі України державними стандартами, які наведено в табл.3:

Таблиця 3 - Методи аналізу нафтових масел

Стандарт	Найменування (метод визначення показників)
ГОСТ 1929-87	Нефтепродукты. Методы определения динамической вязкости на ротационном вискозиметре
ГОСТ 18136-72	Масла. Метод определения стабильности против окисления в универсальном аппарате
ГОСТ 981-75	Масла нефтяные. Метод определения стабильности против окисления
ГОСТ 7822-75	Масла нефтяные. Метод определения растворенной воды
ГОСТ 12068-66	Масла нефтяные. Метод определения времени деэмульсации
ГОСТ 15886-70	Масла нефтяные. Метод определения смол
ГОСТ 17362-71	Масла нефтяные. Метод определения числа омыления
ГОСТ 19296-73	Масла нефтяные. Фотоэлектроколориметрический метод определения натровой пробы
ГОСТ 13300-67	Масла моторные. Метод определения коррозионных свойств и окисляемости на установке ПЗЗ
ГОСТ 20303-74	Масла моторные. Метод оценки моющих свойств на установке ИМ-1
ГОСТ 20457-75	Масла моторные. Метод оценки антиокислительных свойств на установке ИКМ
ГОСТ 20991-75	Масла моторные. Метод оценки склонности масел к образованию отложений при высоких температурах
ГОСТ 20994-75	Масла моторные. Метод оценки склонности масел к образованию отложений при низких температурах

Продовж. табл. 3

Стандарт	Найменування (метод визначення показників)
ГОСТ 21490-76	Масла моторные. Метод определения моющих свойств на установке УИМ-6-НАТИ
ГОСТ 11063-77	Масла моторные с присадками. Метод определения стабильности по индукционному периоду осадкообразования
ГОСТ 20684-75	Масла моторные отработанные. Метод определения нерастворимых осадков
ГОСТ 20354-74	Масла для авиационных газотурбинных двигателей. Метод определения испаряемости в чашечках
ГОСТ 19678-74	Масла вакуумные. Метод определения упругости паров и температуры кипения
ГОСТ 19686-74	Масла вакуумные. Метод оценки качества по предельному остаточному давлению
ГОСТ 10306-75	Масла смазочные. Метод определения потерь от испарения в динамических условиях
ГОСТ 23175-78	Масла смазочные. Метод оценки моторных свойств и определение термоокислительной стабильности
ГОСТ 10734-64	Масла смазочные с присадками. Метод определения моющего потенциала
ГОСТ 12275-66	Масла смазочные и присадки. Метод определения степени чистоты
ГОСТ 2917-76	Масла и присадки. Метод определения коррозионного воздействия на металлы
ГОСТ 20502-75	Масла и присадки к ним. Методы определения коррозионности
ГОСТ 1547-84	Масла и смазки. Методы определения наличия воды
ГОСТ 1057-88	Масла селективной очистки. Метод определения фенола и крезола
ГОСТ 1520-84	Масла селективной очистки. Метод определения наличия фурфурола

Загальні методи аналізу твердих нафтопродуктів обумовлені прийнятими для використання в нафтогазовому комплексі України державними стандартами, які наведено в табл.4.

Таблиця 4 - Методи аналізу твердих нафтопродуктів

Стандарт	Найменування (метод визначення показників)
ГОСТ 11501-78	Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы
ГОСТ 11503-74	Битумы нефтяные. Метод определения условной вязкости

Продовж. табл. 4

Стандарт	Найменування (метод визначення показників)
ГОСТ 11504-73	Битумы нефтяные. Метод определения количества испарившегося разжижителя из жидких битумов
ГОСТ 11505-75	Битумы нефтяные. Метод определения растяжимости
ГОСТ 11506-73	Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару
ГОСТ 11507-78	Битумы нефтяные. Метод определения температуры хрупкости по Фраасу
ГОСТ 11508-74	Битумы нефтяные. Метод определения сцепления битума с мрамором и песком
ГОСТ 11511-65	Битумы нефтяные. Метод определения водорастворимых кислот и щелочей
ГОСТ 11512-65	Битумы нефтяные. Метод определения зольности
ГОСТ 17789-72	Битумы нефтяные. Метод определения содержания парафина
ГОСТ 18180-72	Битумы нефтяные. Метод определения изменения массы после прогрева
ГОСТ 20739-75	Битумы нефтяные. Метод определения растворимости
ДСТУ 9090:2003 (ISO 2908-74)	Парафіни нафтові. Метод визначання вмісту оливи (ГОСТ 9090-2000 (ISO 2908-74), IDT)
ГОСТ 10120-71	Парафины нефтяные. Метод определения фракционного состава
ГОСТ 25337-82	Парафины нефтяные. Метод определения цвета на колориметре КНС-2

Загальні методи аналізу вуглеводневих газів обумовлені прийнятими для використання в нафтогазовому комплексі України державними стандартами, які наведено в табл.5.

Таблиця 5 - Методи аналізу вуглеводневих газів

Стандарт	Найменування (метод визначення показників)
ГОСТ 10062-75	Газы природные горючие. Метод определения удельной теплоты сгорания
ГОСТ 20060-83	Газы горючие природные. Методы определения содержания водяных паров и точки росы влаги
ГОСТ 20061-84	Газы горючие природные. Метод определения температуры точки росы углеводородов
ГОСТ 22667-82	Газы горючие природные. Расчетный метод определения теплоты сгорания, относительной плотности и числа Воббе
ГОСТ 23781-87	Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава

Продовж. табл. 5

Стандарт	Найменування (метод визначення показників)
ГОСТ 27193-86	Газы горючие природные. Метод определения теплоты сгорания водяным калориметром
ГОСТ 5439-76	Газы горючие природные и искусственные. Метод определения объемной доли компонентов на комплектах для газовых анализов типа КГА
ГОСТ 22387.2-97	Газы горючие природные. Методы определения сероводорода и меркаптановой серы
ГОСТ 22387.4-77	Газ для коммунально-бытового потребления. Метод определения содержания смолы и пыли
ГОСТ 22387.5-77	Газ для коммунально-бытового потребления. Метод определения интенсивности запаха
ГОСТ 14920-79	Газ сухой. Метод определения компонентного состава
ГОСТ 22985-90	Газы углеводородные сжиженные. Метод определения сероводорода и меркаптановой серы
ГОСТ 22986-78	Газы углеводородные сжиженные. Метод определения общей серы
ГОСТ 11382-76	Газы нефтепереработки. Метод определения сероводорода

Більш детально суть методів аналізу нафти і нафтопродуктів, палив, нафтових масел, твердих нафтопродуктів та вуглеводневих газів наведено у довіднику [8].

2.2. Дослідження складу нафти та нафтопродуктів

Хімічний та фракційний склад нафти необхідно знати для вибору найбільш раціонального комплексу процесів нафтопереробки, їх моделювання, обґрунтування потужності нафтопереробних установок, а також для розвитку уявлень про генезис нафти та розв'язання завдань нафтової геології.

Розрізняють кілька видів аналізу нафти і нафтових фракцій [4]: елементний, індивідуальний, груповий, структурно-груповий. Розвиток техніки сучасних фізико-хімічних методів аналізу сумішей дозволив перейти від визначення елементного складу нафти до досліджень групового та індивідуального складу нафтових фракцій. Розроблено методи вивчення індивідуального складу газу і бензинових фракцій, групового складу та ідентифікації ряду індивідуальних компонентів гасово-газойлевих фракцій.

Аналізуючи масляні фракції і смолисто-асфальтенові складові нафти вдається ідентифікувати поки лише деякі індивідуальні сполуки. Групове розділення цих фракцій, що містять гібридні структури, — також досить складне і повністю не вирішене завдання. З використанням мас-

спектроскопії, ядерно-магнітно-резонансної (ЯМР) спектроскопії та інших сучасних методів проводять структурно-груповий аналіз високомолекулярних нафтових фракцій: визначають вміст вуглецю в аліфатичних, аліциклічних і ароматичних структурах, вміст водню у водневмісних фрагментах, середнє число ароматичних і насичених кілець і т.п.

Визначення елементного складу

Для правильного вибору методу переробки нафти, складання матеріальних балансів деяких процесів необхідно знати елементний склад нафти.

Дані про елементний склад нафти та нафтопродуктів необхідні для розрахунків таких процесів, як горіння, газифікація, гідрогенізація, коксування та інші.

Дані елементного та структурно-групового складу вузьких фракцій масел і важких залишків, з яких виділення індивідуальних сполук практично неможливо, дозволяють значно розширити уявлення про структуру речовин, що входять до цих фракцій, і побудувати модель їх «середньої» молекули.

Елементний аналіз на вуглець і водень ґрунтується на беззалишковому спалюванні органічної маси нафтопродукту в струмі кисню до двооксиду вуглецю та води. Останні вловлюють і за їх кількістю розраховують вміст зазначених елементів. Необхідно, щоб горіння було повним (CO, що утворюється, окислюють до CO_2), а продукти згоряння були очищені від оксидів сірки, галогенів та інших домішок.

Визначення сірки можна проводити різними методами. Для легких нафтопродуктів застосовують ламповий метод або спалювання у кварцовій трубці. Для середніх і важких нафтопродуктів придатний метод змивання конденсату під час спалювання зразка в калориметричній бомбі.

Суть лампового методу полягає у спалюванні нафтопродукту полум’ям, що не коптить, у спеціальній лампі та вловлюванні утвореного трудомісткий

сірки в абсорберах з розчином соди. Подальшим титруванням надлишку соди визначають її кількість, яку витрачено на зв'язування двооксиду сірки, і розраховують кількість сірки (ГОСТ 19121-73 «Нефтепродукты. Метод определения содержания серы сжиганием в лампе»).

Метод спалювання в трубці принципово нічим не відрізняється від лампового методу, двооксид сірки, що тільки утворився в процесі горіння, окислюють пероксидом водню до триоксиду сірки; подальше визначення ведуть як у попередньому методі.

Принцип методу змиву бомби полягає в спалюванні нафтопродукту в калориметричній бомбі, у яку попередньо залито 10 $см^3$ дистильованої води. Після спалювання воду з бомби та змиви з її стінок та інших деталей переносять у колбу, підкислюють, кип'ятять для видалення CO_2, потім додають хлорид барію. Осад сульфату барію, що випав, виділяють, висушують і за його масою розраховують вміст сірки.

Вміст азоту визначають методом Дюма або К’єльдаля. Метод Дюма

ґрунтується на окисненні нафтопродукту твердим окиснювачем оксидом міді (II) у струмі двооксиду вуглецю. Оксиди азоту, що утворювалися в процесі окиснення, відновлюють міддю до азоту, який вловлюють після поглинання CO_2, і за його об'ємом визначають кількість азоту в нафтопродукті. За методом К'єльдаля нафтопродукт окислюють концентрованою сірчаною кислотою. З сульфату амонію, що утворюється, азот виділяють при обробці лугами у вигляді аміаку, який вловлюють титрованим розчином кислоти.

Процентний вміст кисню найчастіше визначають за різницею між 100% і сумарним вмістом усіх інших елементів у відсотках. Це неточний метод, тому що на його результатах позначаються похибки визначення всіх інших елементів. Є прямі методи визначення кисню, наприклад гравіметричний метод піролізу нафтопродуктів у потоці інертного газу за наявності платинованого графіту й оксиду міді. Про вміст кисню роблять висновок, виходячи з маси CO_2, який виділився.

Визначення групового складу

Навіть вузькі фракції нафти становлять складні суміші вуглеводнів і гетероатомних сполук.

Вузькі бензинові і навіть гасові фракції можна розділити на індивідуальні вуглеводні за допомогою газорідинної хроматографії. Незважаючи на відносну швидкість хроматографічного аналізу, розшифрування та розрахунки хроматограм таких складних сумішей достатньо трудомісткі. Для технічних завдань зазвичай немає необхідності в такому детальному аналізі. Досить знати сумарний вміст вуглеводнів за класами.

Уже порівняно давно в практиці нафтопереробки існують методи визначення складу нафтопродуктів за вмістом у них тих або інших класів вуглеводнів (груповий склад для бензинів і структурно-груповий склад для масел і важких залишків нафти). Ці методи можна розділити на такі типи: хімічні, фізико-хімічні, комбіновані та фізичні.

Хімічні методи передбачають взаємодію реагенту з вуглеводнями певного класу (аренами або алкенами), про наявність яких роблять висновки за зміною об'єму або кількістю продуктів, що утворювалися в результаті реакції. До них відносять, наприклад, нітрування та сульфування.

Фізико-хімічні методи включають екстракцію та адсорбцію, наприклад екстракцію аренів двооксидом сірки, діметилсульфатом, аніліном і адсорбцію цих вуглеводнів на силікагелі.

Комбіновані методи найбільш точні й дуже поширені. Вони ґрунтуються на одночасному використанні синтезу двох методів: видаляють арени хімічним або фізико-хімічним методом і вимірюють фізичні властивості нафтопродукту (густину, показник переломлення, зміну критичних температур розчинення в інших рідинах та інші) до і після видалення аренів.

Фізичні методи базуються головним чином на визначенні оптичних властивостей.

Аналіз групового складу масляних фракцій дещо складніший. З підвищенням молекулярної маси нафтопродуктів у них усе більшу частку

становлять гібридні структури, внаслідок відмінності між класами вуглеводнів стираються. У цьому разі завданням аналізу є не тільки визначення кількості аренів, циклоалканів і алканів у продукті, але й вивчення гібридних сполук за вмістом у них різних структурних одиниць (ароматичних і аліциклічних кілець, алкільних замінників).

Прийоми для таких аналізів використовують ті самі — комбіноване застосування фізико-хімічних, хімічних і фізичних методів дослідження, а також використання емпіричних рівнянь і номограм.

Груповий склад бензинів. Визначення аренів у бензинах проводять, як правило, комбінованим методом анілінових точок (ГОСТ 12329-77 «Нефтепродукты и углеводородные растворители. Метод определения анилиновой точки и ароматических углеводородов»).

Для визначення групового складу бензину методом анілінових точок необхідно вилучити арени, що втримуються у вихідному продукті. Це можна здійснити хімічним методом — сульфуванням 98,5-99% сірчаною кислотою або фізико-хімічним методом — хроматографією на силікагелі. Другий метод швидший та простіший.

Структурно-груповий склад гасових і масляних фракцій. Є кілька методів аналізу, що дозволяють у першому наближенні робити висновки про структуру гібридних вуглеводнів, які входять до середніх та важких фракцій нафти. Вони ґрунтуються на вивченні великої кількості індивідуальних вуглеводнів і їх сумішей. Накопичений дослідний матеріал дозволив знайти закономірності між розподілом вуглецю в різних структурних фрагментах молекули та фізичними константами вуглеводнів і їх сумішей. Побудовані на емпіричних розрахунках, вони не можуть претендувати на високу точність. Проте існуючі методи є найкращим і найпростішим способом аналізу зазначених фракцій нафти.

Метод n-ρ-M (показник переломлення — густина — молекулярна маса) розроблений Ван-Несеном і Ван-Вестеном у 1954 р. [4], дає можливість знаходити розподіл вуглецю та вміст кілець у нафтових фракціях, у яких немає алкенів. Метод дозволяє отримати уявлення про «середню» молекулу даної фракції, яка містить вуглець, що входить в ароматичні, аліциклічні кільця та насичені аліфатичні сполуки. Вуглець, що входить в аліфатичні сполуки, містить вуглець алканів і алкільних замінників при аліциклічних і ароматичних кільцях. Сума всіх «видів» вуглецю дорівнює 100%. Під визначенням числа кілець мають на увазі визначення числа ароматичних і аліциклічних кілець у середній молекулі або в середньому у фракції.

Хроматографічні методи

Ідея хроматографічного методу аналізу ґрунтується на використанні для розділення речовин давно відомого явища вибіркової сорбції. В 1903 р. російський ботанік М.С. Цвіт сформулював принцип методу та показав можливість його практичного здійснення в рідинно-адсорбційному варіанті для розділення хлорофілових пігментів листків на складові з різним

фарбуванням. Звідси з'явилася назва методу — хроматографія. Однак сам М.С. Цвіт висловив припущення, що метод може застосовуватися не тільки до пофарбованих, але й до безбарвних речовин.

Хроматографія — фізико-хімічний метод розділення й аналізу, що базується на розподілі компонентів між двома фазами — нерухомою та рухомою, що безупинно проходить крізь нерухому фазу.

Види хроматографії і методики аналізу. Відомо багато варіантів хроматографії, які класифікують за різними ознаками. Залежно від природи явищ, які покладені в основу розділення, розрізняють адсорбційну, розподільну та осадову хроматографію. В основі адсорбційної хроматографії — використання неоднакової адсорбованості речовин, які розділяються, на твердій поверхні адсорбенту. В основі розподільної хроматографії є поглинання сполук, які розділяються, рідиною, відмінності в розчинності, значеннях коефіцієнтів розподілу між двома співіснуючими рідинними, або рідинною та газовою фазами. В осадовій хроматографії використовується явище утворення нерозчинних сполук у результаті хімічних реакцій речовин, які розділяються, з реактивом — осадником.

Розділення компонентів можна здійснювати в колонах насадкового типу (колонкова хроматографія), капілярах, заповнених нерухомою рідинною фазою (капілярна хроматографія), на фільтрувальному папері (паперова хроматографія), на тонкому шарі сорбенту, нанесеному на скляну пластинку (тонкошарова хроматографія). Розділяти суміші можна при сталій температурі і тиску або із програмуванням, тобто з поступовим підвищенням за заданою програмою температури або тиску газу-носія. Усі варіанти хроматографії є молекулярними, а рідинно-адсорбційна хроматографія може бути й іонообмінною, що здійснюється при обміні іонів поділюваних компонентів з поверхневими іонами іонообмінного адсорбенту.

Рисунок 6 - Газовий хроматограф

Найбільше поширення отримала класифікація методів та обладнання для хроматографії за ознакою агрегатного стану співіснуючих (рухомої та нерухомої) фаз: газорідинна, рідинно-рідинна, газова адсорбційна та рідинно-адсорбційна хроматографії (рис.6).

Газорідинна хроматографія, відкрита в 1952 р. А. Джеймсом і А. Мартіном, найбільш широко застосовується в нафтохімії та нафтопереробці порівняно з іншими варіантами хроматографії, а також з усіма іншими фізико-хімічними і фізичними

методами аналізу. Це обумовлено такими перевагами методу:

1) висока здатність розділення — жоден інший метод не дозволяє так швидко (протягом 0,5-1 години) проаналізувати фракції нафти, що складаються з десятків і сотень компонентів; гранична ефективність колонок, досягнута в газорідинній хроматографії, становить приблизно 10^5 теоретичних тарілок;

2) висока чутливість — метод дозволяє визначати мікродомішки з концентрацією до 10^{-10}%; чутливість детектування в газах на кілька порядків вища, ніж у рідинній хроматографії;

3) швидкість аналізу — швидкість дифузії в газах приблизно в 1000 разів вища, ніж у рідинах, тому в колонці швидко встановлюється рівновага і досягається висока питома ефективність;

4) малий розмір проби, необхідний для аналізу (десяті частки міліграмів);

5) досить висока точність аналізу — середня відносна похибка вимірювання концентрацій 5%, а на хроматографах високого класу з більш ретельною стабілізацією основних параметрів 2% (відн.);

6) порівняно просте апаратурне оформлення.

Принципова схема газового хроматографа наведена на рис.7.

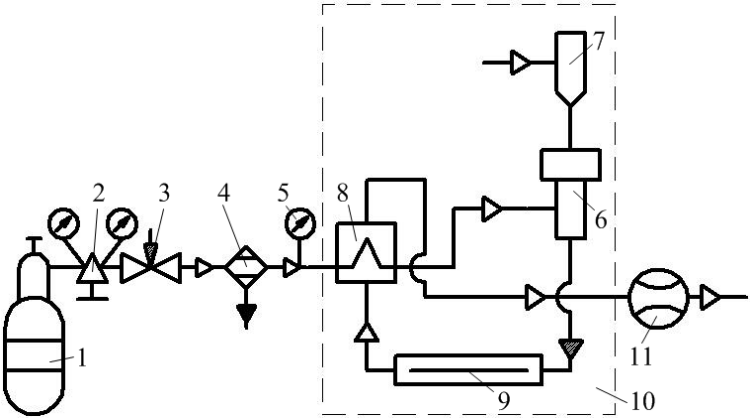


Рисунок 7 - Принципова схема газового хроматографа:

1 - балон з газом-носієм; 2 – редуктор балонний; 3 - вентиль тонкого регулювання; 4 - осушувач; 5 - манометр; 6 - випарник; 7 – дозатор подачі проб; 8 – детектор;- 9 – хроматографічна (аналітична) колонка; 10 - термостат; 11 - вимірник швидкості потоку

При газорідинній хроматографії хроматографічну колонку заповнюють нерухомою фазою — інертним подрібненим твердим носієм, просоченим розчинником. Крізь термостатичну колонку з певною швидкістю пропускають потік газу-носія, у який вводять за допомогою мікрошприця аналізовану пробу. Аналізована суміш випаровується у випарнику, нагрітому до температури вище кінця кипіння фракції, і потім розділяється в хроматографічній колонці. Потік газу-носія, що виходить з колонки та містить пари розділених компонентів суміші, проходить через одну з камер детектора. Крізь камеру порівняння детектора пропускається чистий газ-

носій. Принцип дії детекторів може бути різним. Наприклад, у катарометрах, що досить широко застосовуються як детектор у газовій хроматографії, використовують відмінності в теплопровідності газу-носія і аналізованих компонентів. Відмінність теплопровідності газового середовища в камерах катарометра під час проходження крізь одну з них компонента суміші приводить до виникнення різниці температур і електричних опорів ниток розжарювання, що знаходяться усередині камер, і в результаті — розбалансуванню моста Уїтстона, сигнал катарометра підсилюється потенціометром і реєструється самописцем на хроматограмі у вигляді піка відповідного компонента. Дуже поширені в газовій хроматографії також плазмо-іонізаційні детектори, які відрізняються більш високою чутливістю порівняно з катарометрами. Іноді використовуються і спеціальні детектори (електронозахоплювальний, мікрокулонометричний, інфрачервоний, атомно-емісійний і т.п.), високоселективні стосовно певних груп сполук.

У газорідинній хроматографії використовують відмінності в леткості компонентів суміші, у геометричній структурі їх молекул та інтенсивності взаємодії з нерухомою фазою. Селективні нерухомі фази забезпечують різну розчинну здатність стосовно аналізованих речовин і взаємний зсув зон компонентів суміші. Розрізняють селективність як здатність до розділення будь-яких двох компонентів, групову селективність як здатність до розділення компонентів двох гомологічних рядів (наприклад алканів і аренів), а також селективність за молекулярними масами як здатність до розділення компонентів одного гомологічного ряду. Як і в процесах екстракції, екстрактивної та азеотропної ректифікації, абсорбції, селективність розчинників у газорідинній хроматографії можна характеризувати відношенням коефіцієнтів активності компонентів, які розділяються, і розчинника.

Для ідентифікації складних сумішей, нестабільних речовин, практично не летких високомолекулярних сполук часто використовують аналітичну реакційну газову хроматографію, у якій хроматографічний і хімічний аналіз поєднуються в єдиній хроматографічній схемі. Завдання методу полягає в тому, щоб у результаті хімічних реакцій одержати нову суміш, компоненти якої розділяються або ідентифікуються краще, ніж компоненти вихідної суміші. Широке застосування при цьому знаходить метод вирахування, при якому проводять два хроматографічних аналізи — вихідної суміші до та після поглинання певної групи компонентів. Таким способом можна, наприклад, встановлювати наявність у фракціях негранічних вуглеводнів, селективно поглинаючи їх у реакторі із силікагелем, обробленим сірчаною кислотою. При реакційній газовій хроматографії використовуються також реакції гідрування, дегідрування, етерифікації (для аналізу карбонових кислот у вигляді ефірів), піролізу високомолекулярних сполук.

Також широко застосовується хромато-мас-спектрометрія — хроматографічне розділення суміші та ідентифікація компонентів за мас-спектрами.

У деяких випадках індивідуальні компоненти виділяють препаративною хроматографією та ідентифікують спектральними або іншими незалежними методами. Ідентифікація окремих груп сполук можлива за допомогою спеціальних детекторів, що мають підвищену чутливість до даних сполук.

Хроматографічні методи дозволяють проводити не тільки ідентифікацію, але й кількісний аналіз. Склад суміші можна розрахувати за площами піків на хроматограмі, які визначають за допомогою інтеграторів, планіметрів, зважуванням вирізаних піків або розраховують як добуток висоти піка на його ширину на половині висоти. При вузьких або не повністю розділених піках меншу похибку при розрахунках складу дає використання замість площ піків пропорційних їм значень добутків висот піків на час або питомий утримуваний об'єм.

Капілярна хроматографія значно розширила аналітичні можливості хроматографії, зокрема під час дослідження індивідуального складу нафтових фракцій. Капілярні колонки — це металеві або скляні згорнуті у спіраль капіляри внутрішнім діаметром близько 0,25 мм і довжиною в кілька десятків метрів, заповнені нерухомою фазою (розчинником). Завдяки значній довжині капілярні колонки значно більш ефективні, ніж звичайні набивні, заповнені твердим носієм, просоченим розчинником, довжина яких становить кілька метрів. Ефективність капілярних колонок становить до 3000-5000 теоретичних тарілок на 1 м, тобто при довжині 200 м ефективність може досягати 10^6 теоретичних тарілок. Такі колонки успішно використовують для розділення сполук з дуже близькими леткостями, у тому числі для аналізу ізотопів та ізомерів. При використанні набивних колонок навіть аналіз ізомерів вуглеводнів C_6 становив певні труднощі, а капілярні колонки з неполярною нерухомою фазою дозволяють аналізувати всі ізомери не тільки гексану, а й гептану та октану. Застосування капілярних колонок дозволило провести майже повну ідентифікацію компонентів бензинових фракцій нафти, що переганяються до 175 °С. Наявні в цих фракціях алкілбензоли можна аналізувати після попереднього їх виділення рідинною адсорбційною хроматографією, екстракцією або без попереднього виділення, безпосередньо у вихідній фракції — на колонках з високоселективними нерухомими фазами. Проміжне положення між звичайними набивними та капілярними колонками займають мікронабивні колонки, що мають внутрішній діаметр 0,8-1 мм. Ефективність мікронабивних колонок на одиницю довжини вища, ніж капілярних, за рахунок меншої частки порожнин у колонці. Мікронабивні колонки ефективніші від звичайних набивних з діаметром у кілька міліметрів, тому що в них меншу роль відіграють поперечна дифузія та стінковий ефект, що призводять до розмивання хроматографічних смуг.

Значне поширення газорідинної хроматографії у порівнянні з газовою адсорбційною хроматографією обумовлене широким вибором різних за селективністю нерухомих рідин, що надають більше можливостей для аналізу різноманітних сумішей. Крім того, завдяки однорідності рідин

ізотерми розчинності практично лінійні і піки аналізованих сполук, як правило, симетричні. Вибір же адсорбентів обмежений і вони неоднорідні, що приводить до нелінійності ізотерм адсорбції, розмивання та несиметричності піків, погіршення розділення.

Однак і газорідинна хроматографія не позбавлена недоліків: леткість і нестабільність нерухомих фаз роблять більш складним аналіз мікродомішок, а також високомолекулярних сполук при високих температурах; слабка розчинність газів у рідинах і занадто малий час утримання робить більш складним аналіз низькокиплячих сполук.

Газова адсорбційна хроматографія відрізняється більшою термічною стабільністю нерухомих фаз (адсорбентів) і може успішно застосовуватися як при високих температурах для аналізу висококиплячих сполук, так і при низьких — для аналізу природних і нафтових газів. Для аналізу молекул газів і легкокиплячих вуглеводнів, що погано адсорбуються, використовують адсорбенти з великою питомою поверхнею (цеоліти, тонкопористі силікагелі). У міру збільшення об'єму аналізованих молекул необхідно застосовувати усе більш макропористі адсорбенти з менш розвинутою поверхнею. Цікавим адсорбентом для газової адсорбційної хроматографії є графітована сажа. Адсорбція на ній здійснюється за рахунок неспецифічних дисперсійних сил, і при розділенні сумішей визначну роль відіграє число контактів ланцюгів молекули з плоскою поверхнею часток сажі. Графітовану сажу застосовують і для аналізу ізомерів та ізотопів. Перспективним новим адсорбентом є карбосфер (сферокарб) — вуглецевий адсорбент типу молекулярних сит із розміром пор близько 1,5 нм.

Рідинна адсорбційна хроматографія застосовується для групового розділення вуглеводнів на алкано-циклоалканову та аренову фракції, а також для розділення аренів за ступенем циклічності. Хроматографічні колонки заповнюють силікагелем або подвійним адсорбентом (оксидом алюмінію і силікагелем).

Значне поширення, особливо за кордоном, при груповому аналізі вуглеводневих сумішей одержав метод рідинної хроматографії на силікагелі за наявності флуоресціюючих (люмінесціюючих) індикаторів. У колонку з силікагелем вводять аналізовану фракцію з невеликою кількістю флуоресціюючих індикаторів і барвника. «Ароматичний» індикатор добре розчинний в аренах, але не розчиняється в інших вуглеводнях. При ультрафіолетовому опроміненні колонки зона аренів дає яскраво-блакитну флуоресценцію. Знайдено також «олефінові» індикатори, які розчинюються в алкенах і викликають флуоресценцію в ультрафіолетовому випромінюванні алкенової зони хроматографічної колонки. По відношенню висоти відповідної зони до висоти шару адсорбенту розраховують вміст алкенів і аренів у нафтовій фракції або нафтопродукті.

У рідинно-рідинній хроматографії молекули зразка розподіляються між рідинними нерухомою і рухомою фазами (подібно рідинній екстракції), які не повинні розчинятися одна в одній.

Рідинно-рідинна хроматографія при дослідженні хімічного складу нафти застосовується обмежено. Її можна проводити в колонках з носієм, просоченим розчинником, або на папері. Так, методом рідинно-рідинної хроматографії можливе концентрування алканів із сумішей з моно- та біциклічними циклоалканами бензинових фракцій при використанні як нерухомої фази аніліну або метилового ефіру етиленгліколю на силікагелі, а як рухомої фази — перфтораліфатичних сполук, що мають підвищену розчинну здатність стосовно алканів.

Останнім часом спостерігається відродження рідинно-рідинної хроматографії завдяки створенню досконалих рідинофазних хроматографів із чутливими детекторами та автоматичним записом хроматограм. Для підвищення швидкості аналізу та ефективності розділення рідинно-рідинну хроматографію проводять під тиском до 30 МПа. Найбільш доцільне використання рідинно-рідинної хроматографії для дослідження високомолекулярних сполук нафти.

Паперова хроматографія, відкрита в 1941 р. А. Мартіном і Р. Сінджем, є одним із варіантів рідинно-рідинної хроматографії. Роль хроматографічної колонки виконує смужка пористого паперу, нерухомою фазою є вода, утримувана волокнами целюлози, а рухомою — органічні розчинники. Паперова хроматографія застосовується для аналізу смолистих речовин і асфальтенів. Смужку паперу занурюють у спиртобензольний розчин зразка і залишають на 12-14 годин, протягом яких на папері утворюється хроматограма, а розчинник випаровується. При опроміненні паперу ультрафіолетовим світлом зона смол дає яскраво-жовту люмінесценцію, а асфальтени — темно-коричневу.

Замість паперової хроматографії можна використовувати тонкошарову хроматографію. Адсорбент, наприклад силікагель, розподіляють рівномірним шаром товщиною близько 1 мм по скляній пластині, для закріплення шару додають інертну в'язку речовину. Аналізований зразок наносять на один край пластини і занурюють її в розчинник, який поступово мігрує в шарі адсорбенту. При цьому відбувається утворення зон компонентів зразка, причому як і в хроматографічній колонці, швидше за все пересуваються найменш полярні компоненти. Методом тонкошарової хроматографії недавно був установлений високий вміст (до 15-20%) алкенів у деяких нафтах.

Гель-хроматографія, або ексклюзійна хроматографія, — ще один варіант рідинної хроматографії, при якому молекули проби, яку розділяють, елюють залежно від їх об’єму та форми. Заповнювач колонки (гель) має пори певного розміру. Якщо в зразку, що розділюється, є молекули, розміри яких не дозволяють їм проникати в пори гелю, то вони проходять з потоком елюєнта тільки між частками гелю і швидко виходять з колонки. Молекули невеликого розміру можуть проникати в усі пори гелю, шлях їх подовжується, і вони затримуються в колонці довше інших компонентів. Молекули середніх розмірів проникають тільки в деякі пори, шлях їх виявляється середнім по довжині.

Гель-хроматографія застосовується для аналізу важких нафтових залишків, що киплять при температурах вище 400 °С, котельних палив, для аналізу яких інші методи непридатні. У 1965 р. К. Альтгельт виявив можливість фракціонування асфальтенів методом гель-хроматографії. Розділення на фракції за молекулярною масою важких нафтопродуктів, насамперед бітумів, дозволяє одержувати більш надійні дані при подальшому дослідженні їх іншими методами, наприклад ядерно-магнітно-резонансною (ЯМР) спектроскопією.

Як колонкову насадку в більшості випадків застосовують сефадекс LH-20 і стиролдивінілбензольні гелі, крізь які алкани і циклоалкани елюються розчинниками за молекулярно-ситовим механізмом. Порядок елюювання поліциклічних аренів залежить від застосовуваного розчинника. При використанні хлороформу, тетрагідрофурану і для аренів зберігається порядок, типовий для гель-фільтрації. Однак при елююванні кетонами, спиртами, ацетонітрилом може проявлятися адсорбційний ефект, унаслідок якого зі збільшенням числа ароматичних кілець час утримання сполук збільшується.

Гель-хроматографія не одержала широкого застосування через труднощі надійної інтерпретації результатів розділення. Проте метод перспективний: впровадження його надає можливість вести контроль за зміною складу за молекулярними масами у процесах нафтопереробки, визначати вміст окремих фракцій у нафті, оцінювати якість нафтопродуктів, ідентифікувати сирі нафти, контролювати забруднення навколишнього середовища нафтопродуктами.

Препаративна хроматографія завдяки високій здатності розділення колонок і використанню селективних нерухомих фаз дозволяє розділяти практично будь-які суміші, у тому числі азеотропи та ізомери. Для виділення речовин з метою подальшої ідентифікації іншими методами можна користуватися препаративними приставками до звичайних хроматографів з колонками діаметром до 20 мм і продуктивністю кілька десятків грамів речовини на добу. Для виділення сполук з метою дослідження їх властивостей або використання в лабораторних синтезах застосовують спеціальні препаративні хроматографи з колонками діаметром 100-200 мм і продуктивністю 1 кг на добу та більше. Для одержання реагентів промислового синтезу використовують виробничу хроматографію — колони діаметром 1-3 м, що мають продуктивність до 1000 т/рік. Так, розроблені хроматографічні колони діаметром 520-1200 мм для виробництва 100-1200 т/рік тіофену, толуолу та індолу.

Основні переваги хроматографії над ректифікацією полягають у менших енергетичних витратах при низьких значеннях коефіцієнтів відносної леткості ключових компонентів, що розділюються, відсутності великої кількості колон і можливості селективного видалення домішок за одну операцію. Основний недолік препаративної хроматографії — порівняно низька продуктивність. Збільшення діаметра колонок приводить до зниження

ефективності розділення в результаті пристінкового ефекту: густина нерухомої фази біля стінок колонки при їх набиванні завжди менша, ніж у центрі. Тому частка пустот і швидкість потоку біля стінок більша, ніж у центрі, що приводить до розмивання хроматографічних смуг.

Підвищення ефективності розділення можливе при застосуванні циркуляційної хроматографії, що дозволяє здійснити препаративне розділення сумішей з коефіцієнтом відносної леткості α=1,013-1,10. Для підвищення продуктивності можливе замість звичайного періодичного процесу, при якому у кожний момент часу в розділенні бере участь тільки частина сорбенту, застосування безперервної хроматографії з протитечійним рухом сорбенту та рухомої фази. Найбільш перспективний варіант, у якому шар сорбенту нерухомий стосовно стінок кільцевої колони, яка обертається, а газ-носій можна вводити в різні точки колони.

Збільшення продуктивності досягається і при застосуванні нового методу — хромадистиляції, різні варіанти якого запропоновані А.А. Жуховицьким. Цей метод перебуває на стику хроматографії та ректифікації, коли хроматографія здійснюється з використанням як нерухомої фази компонентів суміші, що розділюється. У трубку з інертним наповнювачем (скляними або металевими кульками) вводять суміш, яку необхідно розділити, і пропускають газ-носій. При цьому на задньому фронті рідини відбувається випаровування, а на передньому при охолодженні забезпечується процес конденсації. Метод можна використовувати в аналітичних і препаративних цілях, а також для одержання кривих істинних температур кипіння (ІТК) нафтових фракцій. Переваги хромадистиляції над ректифікацією в останньому випадку — більш чітке розділення, навіть до повного розділення компонентів, значно менші об'єми проби (150 мкл) для аналізу, більш низька температура аналізу, що дозволяє одержувати дані про фракційний склад більш висококиплячих нафтопродуктів.

Хромадистиляційна розгонка проводиться на колонці з мінусовим температурним градієнтом у режимі лінійного програмування температури і надає розподіл вузьких фракцій до 650 °С. Розбіжність між двома методами (хромадистиляційним і стандартним ректифікаційним на апараті АРН-2) становить 3-5°С.

Мас-спектрометрія та хромато-мас-спектрометрія

Мас-спектрометрія вперше була використана для аналізу легкокиплячих нафтових фракцій у 1940 р. Після появи в 1959 р. мас-спектрометрів високої роздрібної здатності, що забезпечують розділення вуглеводневих та гетероатомних іонів з близькими масами, і створення систем прямого введення зразка в іонне джерело, виявилося можливим використовувати цей метод і для аналізу середніх і важких нафтових фракцій. Сучасний етап розвитку мас-спектрометрії характеризується різноманітністю способів іонізації речовини, швидкою дією, комбінацією з газовою хроматографією, повною автоматизацією експерименту та обробкою результатів за допомогою

Рисунок 8 - Потрійний квадрупольний мас-спектрометр

ЕОМ та спеціального програмно-методичного забезпечення.

Мас-спектрометр (рис.8) містить такі основні вузли: джерело іонів, у якому відбувається іонізація молекул аналізованої речовини; аналізатор, що здійснює розділення іонів; систему введення речовини в іонне джерело; систему реєстрації мас-спектра; систему відкачки, що забезпечує необхідний вакуум.

Фракцію, призначену для дослідження, в газоподібному стані з балона напуску 1 (рис.9) подають крізь молекулярний витікач 2 у камеру 3. Іонізація та дисоціація молекул речовин відбуваються в результаті електронного удару.

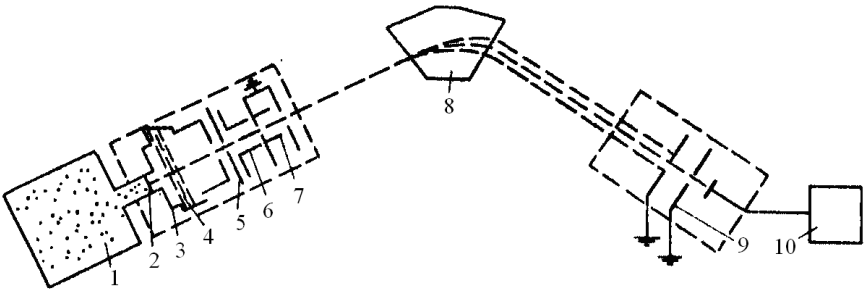


Рисунок 9 - Принципова схема мас-спектрометра

Потік іонізуючих електронів 4 випускається напруженим катодом. Притягуючись до анода, електрони набувають кінетичної енергії, достатньої для іонізації молекул. Позитивно заряджені іони, що утворилися, витягаються із зони іонізації, формуються та прискорюються в електронно-оптичній системі, що складається з витягаючої 5, фокусувальної 6 і прискорювальної 7 лінз. Далі іони рухаються в магнітному полі електромагніту 8 по кругових траєкторіях, радіус кривизни яких залежить від відношення маси іона до його заряду. При відповідній напруженості електричного і магнітного полів у щілину колектора 9 потрапляють іони з певним значенням відношення маси іона до його заряду. При зміні напруженості магнітного поля або прискорювального потенціалу й інші іони

можуть бути сфокусовані на щілину колектора. Іони нейтралізуються на колекторі і створюють у його ланцюзі струм, який посилюється електрометричним підсилювачем 10 та реєструється. Для запису мас-спектрів використовують електронні потенціометри.

Утворення іонів, фокусування іонного пучка і розділення іонів за масами здійснюють в умовах високого вакууму, коли довжини вільних пробігів іонів і молекул перевищують розміри аналізатора. Це дає можливість уникнути вторинних зіткнень частинок, що спотворюють первісний склад і форму іонного пучка. Можуть використовуватися й інші методи іонізації: хімічна іонізація при зіткненнях молекул аналізованої речовини з іонами або метастабільними збудженими атомами газу-реактанта (CH_4, NH_3 та інших); польова іонізація у сильному неоднорідному електричному полі, створюваному спеціальним електродом; лазерна десорбція і т.д. Однак класичні методи іонізації електронним ударом при високих (70 еВ) і низьких (10-13 еВ) енергіях електронів залишаються найпоширенішими. Енергія електронів перевищує потенціал іонізації вуглеводнів, що становить для алканів 10-13, алкенів 9-10, алкілбензольних вуглеводнів 8,5-9,5 і поліциклічних аренів — менше 8 еВ. Тому при зіткненні з електронами молекули вуглеводнів іонізуються, тобто відбувається відрив валентних електронів і утворення молекулярних іонів.

У бензинових фракціях методом мас-спектрометрії визначають вміст алканів та ізоалканів, циклопентанових і циклогексанових вуглеводнів, алкілбензолів. У гасо-газойлевих і масляних фракціях визначають алкани, моно-, бі- та трициклани, алкілбензоли, індани і тетраліни, алкілнафталіни, аценафтени і дифеніли, аценафтилени і флуорени, фенантрени та антрацени, бензотіофени. За допомогою мас-спектрометрії можна оцінювати такі структурні характеристики молекул, як ступінь конденсації кілець, середня довжина замінника, середній ступінь заміщення.

Алкени і циклоалкани створюють однакові характеристичні піки, тому для їх окремого визначення знімають мас-спектри двох зразків — вихідного і після видалення алкенів обробкою сірчаною кислотою.

Метод хромато-мас-спектрометрії — комбінування газової або рідинної хроматографії, що дозволяють розділяти аналізовану фракцію на компоненти, з мас-спектрометричною ідентифікацією.

Ультрафіолетова та інфрачервона спектроскопія

Ультрафіолетову та інфрачервону спектроскопію широко використовують для аналізу нафти. Поглинання енергії в ультрафіолетовій області обумовлене змінами енергетичного стану зовнішніх електронів. Смуги поглинання в електронному спектрі характеризуються довжиною хвилі та інтенсивністю поглинання. Ультрафіолетову спектроскопію можна використовувати для аналізу полієнових і ароматичних структур, інші-вуглеводні «прозорі» у середній ультрафіолетовій області (довжина хвилі λ=190-400 нм). При аналізі продуктів термічної переробки нафтових

фракцій, у яких можлива наявність поліенів, їх необхідно попередньо відділити від ароматичних вуглеводнів. Завдяки високій чутливості ультрафіолетова спектроскопія знаходить застосування для визначення слідів аренів у неароматичних продуктах. Наявність у фракції гетероатомних сполук суттєво підвищує поглинання в ультрафіолетовому спектрі й може призвести до значних похибок аналізу.

В інфрачервоній області, на відміну від середньої ультрафіолетової, поглинають усі органічні сполуки. Ця область електромагнітного спектра пов'язана з коливаннями атомів у молекулах. Кожна структурна група характеризується своїм набором смуг поглинання, число, положення та інтенсивність яких у більшому або меншому ступені залежать від складу іншої частини молекули. Застосування інфрачервоної спектроскопії для структурно-групового аналізу висококиплячих (вище 200 °С) алкано-циклоалканових фракцій дозволяє одержувати кількісні характеристики структурних фрагментів гіпотетичної середньої молекули. Досить широко використовують інфрачервону спектроскопію і для дослідження гетероатомних сполук нафти після її виділення та розділення на вузькі фракції. В інфрачервоних спектрах сирої нафти і їх фракцій виявляються практично всі характеристичні смуги поглинання основних функціональних груп. Багатокомпонентність складу, всередині й міжмолекулярна структура нафтових систем обумовлюють складну картину перекривання і накладання смуг поглинання з викривленням їх форми та інтенсивності. Тому пряма ідентифікація і тим більш кількісне визначення функціональних груп за інтенсивністю поглинання в інфрачервоних спектрах виявляються неможливими. Однак можливості інфрачервоної спектроскопії розширюються у міру розвитку методів розділення нафти на однотипні групи компонентів.

Ядерний магнітний та електронний парамагнітний резонанс

Метод ядерного магнітного резонансу (ЯМР) широко застосовується для дослідження структури органічних сполук поряд із методами оптичної спектроскопії. Поглинання енергії радіочастотного випромінювання, яке використовується в цьому методі, пов'язане з магнітними властивостями ядер. Для одержання спектрів ЯМР зразок розташовують у сильному однорідному магнітному полі й діють на нього радіочастотним випромінюванням. Змінюючи частоту генератора, що збуджує магнітне поле, перпендикулярне до постійного поля магніту, досягають умови резонансного поглинання енергії. Резонансна частота залежить від напруженості постійного магнітного поля і значення магнітного моменту ядер. Найбільш поширене в дослідженнях органічних сполук, у тому числі нафти, застосування протонного магнітного резонансу (ПМР). Спектри ПМР характеризуються значеннями хімічних зрушень протона. Хімічним зрушенням називається відстань між резонансними сигналами протонів зразка і стандарту (тетраметилсилана). Ця відстань залежить від напруженості магнітного поля (або частоти), тому хімічне зрушення вимірюється у

відносних одиницях — мільйонних частках поля або резонансної частоти. Хімічне зрушення залежить від структури молекул — електронної густини протона та напруженості вторинних магнітних полів, що виникають унаслідок руху електронів сусідніх атомів.

Рисунок 10 - ЯМР-спектрометр

У міру вдосконалення техніки методу ЯМР і збільшення робочої частоти спектрометрів до 100 - 220 МГц підвищується селективність визначення протонів у різних структурах. Метод ПМР надає інформацію про розподіл водню, зв'язаного з ароматичними циклами, гетероатомами, а також що входить до складу метильних, метиленових і метинових груп. Особливий інтерес становить застосування методу ЯМР для дослідження висококиплячих нафтових фракцій. Аналітичні можливості методу ЯМР постійно розширюються завдяки вдосконалюванню спектрометрів і розробленню нових методів одержання спектрів ЯМР.

Електронний парамагнітний резонанс (ЕПР) відкритий в 1944 р. Е.К. Завойським. Парамагнетизм притаманний системам, на електронних оболонках яких є неспарені електрони. До таких систем відносять вільні радикали та парамагнітні іони кристалічних ґрат або молекул комплексних сполук. Як виявилося, парамагнетизм властивий і нафті завдяки смолисто-асфальтеновим компонентам, що входять до неї. ЕПР-спектр знімають під впливом на зразок, розміщений у сильному магнітному полі, надвисокочастотного поля генератора. ЕПР-спектри нафти дозволяють провести порівняльний аналіз ступеня їх збагаченості смолисто-асфальтеновими компонентами. Ширина ЕПР-сигналу відображає ступінь ущільнення структури асфальтенів (чим вона вища, тим менша ширина сигналу).

2.3. Технологічна класифікація нафти, методи розділення компонентів нафти і газу

Ще наприкінці XIX сторіччя були закладені методологічні основи хімії нафти, тобто синтез модельних вуглеводнів з подальшим знаходженням їх у нафті. Тоді ж були сформульовані й перші уявлення про хімічну класифікацію нафти, що припускає розділення нафти на два основні класи: парафіновий і нафтеновий.

«Індивідуальний» (молекулярний) підхід до дослідження нафти розвивався і в XX сторіччі, однак цей розвиток відбувався повільно, чому в чималому ступені сприяли складність складу нафтових вуглеводнів і недостатньо досконала аналітична техніка. Все ж таки наприкінці 50-х років минулого сторіччя у дослідженнях Американського нафтового інституту, здійснюваних під керівництвом Ф. Россіні, вдалося в еталонній нафті охарактеризувати понад 150 вуглеводнів, які належать головним чином до легкокиплячої частини нафти.

У той же час зростаюче значення нафти у світовій економіці та стрімкий розвиток нафтопереробки вимагали хоча б загальних знань хімічного складу нафти. Тому паралельно з дослідженнями на молекулярному рівні розвивався інший напрямок — структурно-груповий, що ґрунтується на сумарному визначенню у нафті вуглеводнів трьох різних класів: алканів, цикланів і аренів. З метою класифікації використовувалися дані з вмісту вуглеводнів цих трьох основних класів, а також відомості, важливі для технологічних процесів, такі як вміст смол, асфальтенів, сірки, твердих парафінів та інші.

У 40-х роках минулого сторіччя А.Ф. Добрянський запропонував схему класифікації нафти, що базується на визначенні групового складу. Групування нафти проводилося за 14 ознаками і 7 класами, що відрізняються концентрацією вуглеводнів ряду метану. Надалі ці схеми усе більш і більш ускладнювалися. Наприклад, повна формально-логічна класифікація А.Е. Конторовича містить 180 різних за своїми фізико-хімічними характеристиками класів нафти, причому за вмістом вуглеводнів у дистиляті виділяють уже 18 різних класів. Близькі схеми класифікації були запропоновані Н.Б. Вассоєвичем. Безсумнівним методологічним досягненням цих авторів є те, що запропоновані класифікаційні схеми ґрунтувалися на аналізі властивостей усієї нафти в цілому, а не тільки на аналізі легкокиплячих фракцій, як нерідко робилося раніше. Однак необхідно мати на увазі, що з класів вуглеводнів, які виділяються, у природі реально зустрічається лише невелике число. Крім того, використовувати цілком ці схеми через їх громіздкість практично неможливо. Тому сам А.Е. Конторович пропонує виділяти тільки чотири основні типи нафти: A — алкановий, парафінистий; B — алкановий малопарафінистий; C — циклано-алкановий і D — циклановий. Б. Тіссо та Д. Вельте виділяють шість різних типів нафти: парафіновий, парафіно-нафтеновий, нафтеновий, ароматико-змішаний, ароматико-нафтеновий і ароматико-асфальтеновий.

Усі розглянуті вище схеми класифікації задовольняють вимоги до нафти як джерела палив і масел, але лише частково задовольняють потреби геохімії, де найбільш важливі дані можуть бути отримані тільки з використанням аналітичних методів і класифікаційних схем, що базуються на концентраційному розподілі індивідуальних (особливо реліктових) вуглеводнів.

Цікаво, що ще на початку 60-х років минулого сторіччя існували досить песимістичні погляди на можливість відкриття у нафті реліктових

вуглеводнів. Так, відомий хімік-нафтовик А.Ф. Добрянський у монографії «Химия нефти» в 1961 р. писав: «...В.И. Вернадский, говоря о том, что свойства нефти зарождаются в организмах, прав только в отношении незначительного содержания особо устойчивых соединений, вроде порфиринов. Углеводородный же материал до такой степени переработан, что уже не сохранил унаследованных признаков исходного вещества» [15].

Розроблені вище розглянуті нові потужні аналітичні методи (газорідинна хроматографія, хромато-мас-спектрометрія) зовсім змінили уявлення про склад і будову нафтових вуглеводнів, а звідси і принципи та методи класифікації нафти. Вже у 1962 р. у нафті були відкриті аліфатичні ізопреноїди. Далі пішло відкриття стеранів, гопанів і т.п. Отже, безумовним «відкриттям минулого століття» є виявлення у нафті великого числа так званих реліктових вуглеводнів (хемофосилій). До таких вуглеводнів відносять усі вуглеводні, що зберегли характерні риси будови вихідних біологічних молекул незалежно від того, були ці вуглеводні у вихідній біомасі чи утворилися пізніше з інших сполук. З того часу реліктові вуглеводні нафти, вугілля, сланців і розсіяної органічної речовини здійснюють воістину тріумфальний хід сторінками наукових журналів, монографій, праць конгресів та інших видань.

Отже, існують різні наукові класифікації. У колишньому СРСР з 1981 р. існувала **технологічна класифікація нафти** відповідно до ОСТ 38.01197-80 «Нефти СССР. Технологическая индексация», який наказом Міністерства палива та енергетики України від 19.06.2002 №364 прийнято для використання в нафтогазовому комплексі України (табл.6).

Таблиця 6 - Технологічна класифікація нафти

Клас	Вміст сірки, %				**Тип**	Вміст фракцій до 350 °С, %	**Група**	Потенційний вміст базових масел, %	
	у нафті	у бензині (л.к.-180 °С)	у реактивному паливі (120-240 °С)	у дизельному паливі (240-350 °С)				на нафту	на мазут вище 350 °С
1	≤0,50	≤0,10	≤0,10	≤0,20	1	≥55,0	1	>25,0	>45,0
							2	15,0-24,9	45,0
2	0,51-2,00	≤0,10	≤0,25	≤1,00	2	45,0-54,9	3	15,0-24,9	30,0-44,9
3	>2,00	>0,10	>0,25	>1,00	3	<45,0	4	<15,0	<30,0

Продовж. табл. 6

Підгрупа	Індекс в'язкості базових масел	Вид	Вміст парафінів у нафті, %	Депарафінізація	
				не потрібна	потрібна
1	>95,0	1	≤1,50	для отримання реактивного та дизельного палив, дистилятних базових масел	-
2	90,0-95,0				
3	85,0-89,9	2	1,51-6,00	для отримання реактивного та дизельного літнього палив	для отримання дизельного зимового палива та дистилятних базових масел
4	<85,0	3	>6,00	-	для отримання реактивного та дизельного палив, дистилятних базових масел

Відповідно до технологічної класифікації нафти підрозділяють на:
- класи за вмістом сірки в нафті, бензині, реактивному і дизельному паливі;
- типи за виходом фракцій до 350 °С;
- групи за потенційним вмістом базових масел;
- підгрупи за індексом в'язкості базових масел;
- види за вмістом твердих алканів (парафінів) у нафті.

Малосірчиста нафта містить не більше 0,5% сірки, при цьому в бензиновій і реактивно-паливній фракціях — не більше 0,1%; у дизельній — не більше 0,2%. Для віднесення нафти до малосірчистої повинні бути виконані всі згадані вимоги. Відповідні вимоги встановлені для сірчистої та високосірчистої нафти. За виходом світлих фракцій, що переганяються до 350 °С, нафту поділяють на три типи, а за сумарним вмістом дистилятних та залишкових базових масел — на чотири групи. Залежно від значення індексу в'язкості базових масел розрізняють чотири підгрупи. До малопарафінистих належать ті нафти, у яких утримується не більше 1,5% парафінів і з яких можна одержати без депарафінізації реактивне паливо, зимове дизельне пальне з межами перегонки 240-350 °С та температурою застигання не вище «мінус» 45 °С, індустріальні базові масла. Якщо в нафті утримується 1,5-6,0% парафінів і з неї можна без депарафінізації одержати реактивне паливо і літнє дизельне паливо з межами кипіння 240-350 °С та температурою застигання не вище «мінус» 10 °С, то нафту відносять до парафінистих. Високопарафінисті нафти містять більше 6% парафіну, з них навіть літнє дизельне паливо можна одержати тільки після депарафінізації.

Класифікація методів розділення компонентів нафти та газу

Для полегшення аналізу нафти і нафтопродуктів використовують різноманітні методи їх попереднього розділення як за молекулярними масами, так і за хімічним складом. Для розділення нафти та виділення різних

груп вуглеводнів і гетероатомних компонентів застосовують хімічні та фізичні методи. Хімічні методи базуються на неоднаковій реакційній здатності компонентів, що розділюються, а фізичні (або фізико-хімічні) — на відмінності концентрацій компонентів у співіснуючих рівноважних фазах (фазових станах):

1) газ — газ (простий метод — дифузія крізь мембрану; складний метод — дифузія з газом-носієм);
2) газ — рідина (простий метод — перегонка та ректифікація; складні методи — перегонка з водяною парою, абсорбція, азеотропна ректифікація, екстрактивна ректифікація);
3) газ — тверда фаза (простий метод — сублімація; складний метод — адсорбція);
4) рідина — рідина (прості методи — дифузія крізь мембрану, термічна дифузія; складний метод — екстракція);
5) рідина — тверда фаза (простий метод — кристалізація; складні методи — адсорбція, екстрактивна кристалізація, адуктивна кристалізація).

Простими умовно названі методи розділення, при яких зміна концентрації компонентів, що розділюються, у співіснуючих фазах досягається лише завдяки підведенню до системи енергії, а складними — методи із застосуванням додаткових агентів для відокремлення (селективних розчинників, адсорбентів та інших), які збільшують відмінність складу фаз.

До фізико-хімічних методів розділення відносять також різноманітні види хроматографії, що різняться агрегатним станом рухомої і нерухомої фаз (відповідно до підрозд. 2.2).

Комбінація ефективних прийомів розділення із сучасними інструментальними методами аналізу дозволила створити інформативні експрес-методики визначення якісного та кількісного складу нафти і нафтопродуктів.

Перегонка та ректифікація

Перегонка — найдавніший метод розділення нафти на фракції, що містять компоненти з близькими молекулярними масами, яким вдалося виділити з нафти ряд індивідуальних сполук. Так, ще наприкінці XIX століття дрібною перегонкою були виділені та ідентифіковані пентан, ізопентан, 2-метилпентан, 2- і 3-диметилбутан, 2- і 3-метилгексани та ряд інших низькокиплячих вуглеводнів.

Різні види перегонки та ректифікації широко використовують і сьогодні — жодна схема аналізу нафти не обходиться без фракціонування при атмосферному тиску або під вакуумом.

Фракційний склад нафти визначають за допомогою перегонки при атмосферному тиску без ректифікації на стандартному апараті. При цьому оцінюють вихід фракцій, що википають до 300 °С; переганяти більш висококиплячі нафтові фракції і нафтопродукти при атмосферному тиску не рекомендується, тому що вони при цьому можуть розкладатися.

Для визначення групового вуглеводневого і структурно-групового складу

зневоднену нафту розділяють ректифікацією при атмосферному тиску на уніфікованих апаратах (типу ЦИАТИМ-58а або АРН-2) на стандартні фракції: низькокиплячий компонент (н.к.) — 60, 60-95, 95-122, 122-150, 150-200 °С. Потім під вакуумом при залишковому тиску 666,5-133,3 Па (5-1 мм рт. ст.) відбирають середні фракції: 200-250, 250-300 і 300-350 °С. Для приведення температур кипіння у вакуумі до температур кипіння при атмосферному тиску користуються спеціальними перерахунковими формулами або номограмами.

Для фракціонування масляних фракцій замість насадкових апаратів можна застосовувати колонки з обертовим ротором, що мають менший гідравлічний опір і які забезпечують одержання фракцій без розкладання навіть до 550 °С.

Для виділення висококиплячих масляних фракцій можливе використання молекулярної перегонки. Процес проходить у глибокому вакуумі (залишковий тиск <0,1 Па) при незначній відстані між поверхнями випаровування та конденсації (10-30 мм), меншій, ніж довжина вільного пробігу молекул. У зв'язку з цим молекули, що випарувалися, не стикаються і досягають конденсатора з мінімальними витратами енергії. Сучасні роторні плівкові апарати дозволяють відганяти фракції з температурою кипіння до 650 °С практично без розкладання.

Ректифікація при різних тисках використовується для виділення індивідуальних вуглеводнів з бензинових фракцій. При цьому враховується, що найбільш повільний характер залежності тиску насиченої пари від температури відзначається для н-алканів, більша залежність характерна для алканів ізобудови та циклоалканів.

Одним із методів газорозділення поряд з абсорбцією є низькотемпературна ректифікація з використанням таких холодоагентів, як аміак або пропан.

Азеотропна та екстрактивна ректифікація, абсорбція, екстракція

Розділення нафтових фракцій на групи компонентів за хімічною будовою, виділення з продуктів нафтопереробки аренів, алкенів, алкадієнів і алкинів ректифікацією, як правило, малоефективне і часто практично неможливе через близькі температури кипіння компонентів і утворення азеотропів. При розділенні подібних сумішей широке застосування знаходять екстракція, абсорбція, екстрактивна та азеотропна ректифікація. Загальним для всіх цих процесів є використання селективних розчинників, енергія взаємодії яких з поділюваними компонентами різна.

Азеотропна ректифікація з використанням порівняно низькокиплячих розчинників, таких як метанол, ацетон, ацетонітрил, застосовується для виділення аренів (бензолу, толуолу, ксилолів) із сумішей з насиченими вуглеводнями, а також для очищення аренів. Азеотропна ректифікація з більш висококиплячими розчинниками (бутилцелозольвом, монометиловим ефіром діетиленгліколю, диметиловим ефіром тетраетиленгліколю, триетиленгліколем) використовувалася для препаративного виділення аренів C_9-C_{10} з вузькокиплячих нафтових фракцій, а також для розділення аренів — похідних бензолу, тетраліну і нафталіну.

Азеотропна ректифікація знаходить обмежене застосування при виділенні вуглеводнів унаслідок властивих їй недоліків: вузький вибір розчинників, порівняно низька селективність азеотропоутворюючих компонентів і додаткова витрата теплоти на їх випаровування. Азеотропна ректифікація залишається економічно вигідним процесом розділення під час очищення цільового продукту від домішок, які можуть бути відігнані при додаванні невеликої кількості азеотропоутворюючого компонента.

Екстрактивна ректифікація відрізняється використанням порівняно висококиплячих розчинників, які, як правило, не утворюють азеотропів з поділюваними компонентами. Для цього температура кипіння розчинників повинна на 50 °С і більше перевищувати температуру кипіння компонентів суміші.

Одна з переваг екстрактивної ректифікації порівняно з азеотропною полягає в можливості створення високої концентрації розчинника в колоні (75-90%), що підвищує селективність і ефективність розділення. При азеотропній ректифікації вміст розчинника в системі визначається складом азеотропів і часто недостатньо великий, що знижує ефективність розділення. Крім того, розчинники, які застосовуються при екстрактивній ректифікації, характеризуються більш високою селективністю, ніж азеотропоутворюючі компоненти.

Екстрактивна ректифікація рідко використовується при розділенні нафтових фракцій для подальшого їх аналізу, але широко застосовується в промисловості для виділення й очищення алкенів, алкадієнів (бутадієну, ізопрену), а також для виділення аренів (бензолу і його гомологів, стиролу) з продуктів піролізу і каталітичного риформінгу нафтових фракцій.

Для розділення вуглеводнів можна використовувати і процес екстрактивно-азеотропної ректифікації, який проводять за наявності двох селективних розчинників — азеотропоутворюючого компонента й екстрактивного агента. Ці функції може виконувати й один селективний розчинник, тобто екстрактивний агент у цьому разі утворює гомогенні або гетерогенні азеотропи із одним з компонентів або групою компонентів поділюваної суміші та потрапляє як у кубовий залишок, так і в дистилят.

Екстракція застосовується в нафтопереробній промисловості для виділення аренів з каталізатів риформінгу бензинових фракцій, а також для селективного очищення мастил від компонентів з низькими індексами в'язкості (поліциклічних ароматичних і гетероатомних сполук). Перевага процесу екстракції полягає в можливості спільного виділення аренів C_6-C_8 з фракції каталізата риформінгу 62-140 °С. У процесі екстрактивної ректифікації необхідне попереднє розділення сировини на вузькі фракції — бензольну, толуольну і ксилольну з подальшим виділенням аренів у різних колонах. Останнє необхідне у зв'язку з тим, що коефіцієнт відносної леткості вуглеводнів у процесі екстрактивної ректифікації залежить не тільки від коефіцієнтів активності, але і від тисків насиченої пари. Тому висококиплячі насичені вуглеводні, наприклад C_8-C_9, і за наявності селективного

розчинника можуть мати меншу леткість, ніж бензол, тобто чіткого групового розділення вуглеводнів не відбудеться.

Недолік екстракції полягає у невисоких значеннях коефіцієнта корисної дії тарілок екстракційних колон. Екстракційні колони, роторно-дискові екстрактори мають, як правило, ефективність до 10-15 теоретичних ступенів, а колони екстрактивної ректифікації — до 100 та більше теоретичних тарілок. Головним чином з цього приводу екстракція не знайшла застосування для виділення бутадієну та ізопрену.

Як екстрагенти аренів можна використовувати розчинники з меншою розчинювальною здатністю і, як правило, з більшою селективністю. Для селективного очищення нафтових масел як екстрагенти застосовують фенол, фурфурол, суміші фенолу з крезолами. Під час виробництва залишкових масел проводять попередню деасфальтизацію гудрону. Для цього компоненти масел екстрагують неполярними розчинниками, наприклад рідким пропаном, і відділяють від асфальтенів. Екстракцію полярними розчинниками можна використовувати для розділення моно-, бі- та трициклічних аренів. Двоступінчастою екстракцією 86% та 91% сірчаною кислотою запропоновано виділяти сполуки, що містять сірку, зокрема сульфіди, із середньодистилятних нафтових фракцій.

Таким чином, екстракцію застосовують і для препаративного розділення, і для аналізу нафтових фракцій.

Абсорбція селективними розчинниками (диметилформамідом) використовується в промисловості для виділення ацетилену з продуктів окисного піролізу природного газу. Раніше з цією метою застосовували менш селективні розчинники (ацетон, метанол, аміак), але процес абсорбції доводилося для підвищення селективності проводити при низькій температурі з використанням холодильних агентів.

Селективні абсорбенти (водяні розчини моноетаноламіну або метилдіетаноламіну, суміші алканоламінів або аліфатичних амінів з метанолом) використовують і при переробці газів для видалення сірководню, двоокиду вуглецю, сіркооксиду вуглецю. Метилдіетаноламін більш селективний при абсорбції сірководню, ніж моноетаноламін, більш стабільний (не взаємодіє з двоокисдом вуглецю), менш корозійно-агресивний і з цих причин набув широкого застосування як абсорбент на закордонних установках. Поряд з аміноспиртовим очищенням для абсорбції кислих газів у промисловості застосовується карбонат калію.

Для відбензинювання нафтового попутного та природного газів застосовують абсорбцію неполярними абсорбентами (вуглеводневими фракціями). Процес проводять при температурі навколишнього середовища або при «мінус» 40 °С із використанням холодильних агентів. Перевага низькотемпературної абсорбції полягає в можливості застосування більш низькомолекулярних бензинових фракцій з меншою в'язкістю, що підвищує ефективність процесу розділення та знижує витрату абсорбенту.

Кристалізація та екстрактивна кристалізація

Метод кристалізації застосовується для виділення з нафтових фракцій індивідуальних вуглеводнів або груп вуглеводнів (наприклад, н-алканів), що мають найбільш високі температури кристалізації.

Екстрактивна кристалізація — метод кристалізації з використанням селективних розчинників. Розчинник виконує кілька функцій: селективно розчиняє низькоплавкі компоненти; забезпечує існування рідинної фази при температурі нижче температури застигання евтектичної суміші, що дозволяє підвищити вихід високоплавкого компонента; знижує в'язкість маточного розчину, що сприяє більш повному видаленню рідинної фази на стадії фільтрування.

У нафтопереробній промисловості екстрактивна кристалізація набула застосування для депарафінізації масляних фракцій. Видалення н-алканів, що мають порівняно високу температуру кристалізації, необхідне для зниження температури застигання масел і забезпечення їх гарної плинності. Розчинник для цього процесу має бути досить селективним, тобто повинен мати низьку розчинювальну здатність стосовно н-алканів і високу — до інших компонентів масляної фракції. Крім того, розчинники повинні мати низькі в'язкість і температуру застигання. Найбільш широко як розчинники застосовують суміші кетонів (метилетилкетону, ацетону) з аренами, наприклад толуолом, додавання якого підвищує розчинність масляних компонентів і вихід масла. Зі збільшенням числа вуглецевих атомів у молекулах кетонів їх селективність знижується, але зростає розчинювальна здатність стосовно масляних компонентів, тому, наприклад, метилізобутилкетон можна використовувати для депарафінізації масел в індивідуальному стані.

На більшості закордонних установок використовується менш селективний розчинник — рідкий пропан, у цьому разі для підвищення селективності процес депарафінізації доводиться проводити при більш низькій температурі. Останніми роками набула застосування суміш пропілену з ацетоном, що забезпечує більшу селективність і у зв'язку з цим більш низьку температуру застигання масел.

Адсорбція

Виділення деяких класів сполук, що наявні у нафті й нафтопродуктах, здійснюється з більшою вибірковістю на адсорбентах, ніж за допомогою селективних розчинників. Алкени дещо краще розчиняються в селективних розчинниках, ніж алкани з тим самим числом вуглецевих атомів, що створює принципову можливість їх розділення екстракцією. Однак розчинність вуглеводнів у полярних розчинниках знижується в гомологічних рядах зі збільшенням молекулярної маси. Тому в сумішах широкого фракційного складу розчинності алкенів та алканів взаємно перекриваються і розділити їх екстракцією практично неможливо. Використання ж адсорбційного методу дозволяє вирішувати це завдання.

Розрізняють адсорбенти з неупорядкованою кристалічною структурою і

неоднорідною пористістю (силікагель, активний оксид алюмінію, активні вугілля) та адсорбенти з однорідними порами (цеоліти або молекулярні сита).

Найбільш широке застосування серед групи адсорбентів з неоднорідною пористістю одержали силікагелі, що пояснюється можливістю варіювання в широких межах їх адсорбційних характеристик, негорючістю, відносною дешевизною. Силікагель — це висушений гель кремнієвої кислоти. У країнах СНД його випускають у гранульованому та кусковому виглядах. Залежно від пористої структури силікагелі підрозділяють на дрібнопористі й крупнопористі, які класифікують за марками, виходячи із розмірів зерен.

Цеоліти — найбільш селективні адсорбенти, що мають упорядковану кристалічну структуру і певний розмір вхідних вікон. Тому цеоліти, які також називають молекулярними ситами, здатні сорбувати тільки ті молекули, критичний діаметр яких менший за ефективного діаметра вікон. Назва «цеоліт», що у перекладі з грецької означає «киплячий камінь», було дане ще в XVIII столітті у зв'язку зі здатністю природних цеолітів спучуватися під час нагрівання в результаті виділення з пор води. Природні цеоліти зустрічаються як у вивержених, так і в осадових породах. Розділення вуглеводнів і нафтових фракцій на цеолітах широко застосовується як у препаративно-аналітичних цілях, так і в промисловості. Адсорбція проводиться, як правило, у паровій фазі, тому що у разі рідиннофазного процесу важко з достатньою повнотою відокремити компоненти, що не сорбуються, від шару сорбенту. Успішно використовують і комбіновані методи розділення, у яких адсорбційна депарафінізація поєднується з процесами каталітичного риформінгу, ізомеризації та алкілування. Цеоліти - прекрасні осушувачі газів і рідин, а також гарні поглиначі сірковмісних сполук. Цеоліти використовують і при аналізі нафтових фракцій як нерухому фазу в газовій адсорбційній хроматографії.

Хімічні методи

Хімічні методи розділення та ідентифікації компонентів нафти і газу значною мірою втратили своє значення з розвитком хроматографії та інших фізичних і фізико-хімічних методів. Однак у ряді специфічних випадків хімічні методи необхідні для повного розділення нафти, особливо для виділення гетероатомних сполук і неграничних вуглеводнів.

Хімічні методи розділення базуються на різній реакційній здатності компонентів у реакціях гідрування, дегідрування, сульфування, ізомеризації, галогенування і т.д.

Цікаві також мікробіологічні методи розділення вуглеводнів, зокрема депарафінізація газойлевих фракцій. Мікроорганізми використовують як живильне середовище н-алкани, у результаті отримують синтетичний білок і депарафінізований газойль. Запропоновано також мікробіологічний метод видалення сірки з нафти. Під дією деяких мікроорганізмів сірковмісні сполуки перетворюються у водорозчинні продукти, що легко видаляються з нафти.

Питання для самоперевірки

1. З якою метою проводиться технічний аналіз нафти, нафтопродуктів та вуглеводневих газів і які при цьому застосовуються методи досліджень?

2. За якими етапами й у якій послідовності проводяться дослідження та оцінка якості нафти?

3. Наведіть основні методи аналізу нафти та нафтопродуктів.

4. Наведіть основні методи аналізу горючих газів.

5. Для чого проводиться і в чому полягає визначення елементного складу нафти та нафтопродуктів?

6. Якими методами проводиться визначення групового складу бензинів та структурно-групового складу масел і важких залишків нафти?

7. Які існують хроматографічні методи аналізу складу речовин? У чому переваги і недоліки хроматографії поряд з ректифікацією?

8. Вкажіть призначення мас-спектрометрів, поясніть конструкцію та принцип роботи.

9. На яких явищах базуються ультрафіолетова та інфрачервона спектроскопія?

10. Які завдання вирішують застосуванням методів ядерно-магнітного, протонного магнітного та електронного парамагнітного резонансу?

11. Викладіть у хронологічній послідовності розвиток уявлень про класифікацію нафти, починаючи від перших уявлень про класифікацію нафти до сучасних систем класифікації нафти. Яким чином на них вплинуло виникнення прогресивних методів аналізу (хроматографія, спектрометрія)?

12. Поясніть технологічну класифікацію нафти (класи, групи, підгрупи, види).

13. Які існують групи методів розділення та виділення різних груп вуглеводнів і гетероатомних компонентів з нафти та газу? Що є рушійною силою процесів, які лежать в основі цих методів?

14. Розкрийте теоретичні і технологічні основи процесів перегонки та ректифікації.

15. Поясніть необхідність використання селективних розчинників у процесах абсорбції, екстракції, азеотропної та екстрактивної ректифікації, екстрактивної кристалізації.

16. Викладіть особливості застосування та вимоги, які повинні задовольняти селективні поглиначі (абсорбенти та адсорбенти) для сорбційних процесів.

17. У яких випадках застосовують хімічні та мікробіологічні методи розділення вуглеводнів?

Приклади та контрольні завдання

Приклад 2.1. Визначити молекулярну масу нафтопродукту з межами википання 85-110 °С, відносною густиною $\rho_4^{20}=0{,}753$. Вміст вузьких фракцій (мольні частки): (85-90 °С) — 0,21; (90-95 °С) — 0,1; (95-100 °С) — 0,35; (100-105 °С) — 0,23; (105-110 °С) — 0,11.

Середня температура кипіння кожної вузької фракції

$$t_1=\frac{85+90}{2}=87{,}5\ ^\circ\text{C};$$

$$t_2=\frac{90+95}{2}=92{,}5\ ^\circ\text{C};$$

$$t_3=\frac{95+100}{2}=97{,}5\ ^\circ\text{C};$$

$$t_4=\frac{100+105}{2}=102{,}5\ ^\circ\text{C};$$

$$t_5=\frac{105+110}{2}=107{,}5\ ^\circ\text{C}.$$

Середньомолекулярна температура кипіння

$$t=\sum_{i=1}^{5}x_i t_i=0{,}21\cdot 87{,}5+0{,}1\cdot 92{,}5+0{,}35\cdot 97{,}5+0{,}23\cdot 102{,}5+0{,}11\cdot 107{,}5=97{,}2\ ^\circ\text{C}.$$

Відносна густина за залежністю (1.3)

$$\rho_{15}^{15}\approx\rho_4^{20}+5\gamma=0{,}753+5\cdot 0{,}000818=0{,}757.$$

Характеристичний фактор за формулою (1.11)

$$K=\frac{1{,}216\sqrt[3]{T_{ср}}}{\rho_{15}^{15}}=\frac{1{,}216\sqrt[3]{97{,}2+273}}{0{,}757}=11{,}3.$$

Молекулярна маса фракції за формулою (1.15)

$$M=(7K-21{,}5)+(0{,}76-0{,}04K)t+(0{,}0003K-0{,}00245)t^2=$$

$$=(7\cdot 11{,}3-21{,}5)+(0{,}76-0{,}04\cdot 11{,}3)\cdot 97{,}2+(0{,}0003\cdot 11{,}3-0{,}00245)\cdot 97{,}2^2=96{,}4.$$

Приклад 2.2. Визначити температури $T_{10\%}$, $T_{50\%}$, $T_{90\%}$ одноразового випаровування при атмосферному тиску за даними розгонки ІТК

Відгін, %(об.)	10	30	50	70	90
$T_{ІТК}$, К	339	366	389	408	433

Нахил кривої ІТК

$$S_{ІТК}=S_{ІТК'}=(T_{70\%}-T_{10\%})/60=(408-339)/60=1{,}2\ \text{К/\%(об.)}.$$

Нахил кривої ОВ визначається за величиною нахилу $S_{ІТК'}$ (додаток А, рис.А.3):

$$S_{ОВ'}=0{,}35\ \text{К/\%(об.)}.$$

Відкоригована температура

$$T_{50\%ІТК'}=T_{10\%ІТК'}+S_{ІТК}(50-10)=339+1{,}2\cdot(50-10)=387\ \text{К}.$$

За даними додатка А, рис. А.4 (крива 5), визначається різниця температур:

$$\Delta = T_{50\%ITK'} - T_{50\%OB'} = 4 \text{ К}.$$

Визначається температура:

$$T_{50\%OB'} = T_{50\%ITK'} - \Delta = 378 - 4 = 383 \text{ К}.$$

Визначаються температури:

$$T_{10\%OB'} = T_{50\%OB'} - 40S_{OB'} = 383 - 40 \cdot 0{,}35 = 369 \text{ К};$$
$$T_{90\%OB'} = T_{50\%OB'} + 40S_{OB'} = 383 + 40 \cdot 0{,}35 = 397 \text{ К}.$$

Визначається величина відношення r (додаток А, рис. А.6):

при e=10% (об.) r=0,38;
при e=50% (об.) r=0,34;
при e=70% (об.) r=0,33.

Визначаються різниці температур:

$\Delta_{10\%ITK} = T_{10\%ITK} - T_{10\%ITK'} = T_{10\%ITK} - (T_{50\%ITK'} - 40S_{ITK'}) = 339 - (387 - 40 \cdot 1{,}2) = 0$ К;
$\Delta_{50\%ITK} = T_{50\%ITK} - T_{50\%ITK'} = 389 - 387 = 2$ К;
$\Delta_{90\%ITK} = T_{90\%ITK} - T_{90\%ITK'} = T_{90\%ITK} - (T_{50\%ITK'} - 40S_{ITK'}) = 433 - (387 - 40 \cdot 1{,}2) = -2$ К;
$\Delta_{50\%OB} = T_{50\%OB} - T_{50\%OB'} = r \cdot \Delta_{50\%ITK} = 0{,}34 \cdot 2 = 0{,}7$ К;
$\Delta_{90\%OB} = T_{90\%OB} - T_{90\%OB'} = r \cdot \Delta_{90\%ITK} = 0{,}33 \cdot (-2) = -0{,}7$ К.

Таким чином,

$$T_{10\%OB} = T_{10\%OB'} + \Delta_{10\%ITK} = 369 + 0 = 369 \text{ К};$$
$$T_{50\%OB} = T_{50\%OB'} + \Delta_{50\%ITK} = 383 + 2 = 385 \text{ К};$$
$$T_{90\%OB} = T_{90\%OB'} + \Delta_{90\%ITK} = 397 - 2 = 395 \text{ К}.$$

Завдання 2.1. Визначити характеристичний фактор для нафтопродукту з відносною густиною $\rho_4^{20} = 0{,}8$, який має середньомолекулярну температуру кипіння 95 °С.

Завдання 2.2 Визначити середньомолекулярну температуру кипіння нафтопродукту з межами википання 90-120 °С. Вміст вузьких фракцій (мольні частки): (90-95 °С) — 0,3; (95-100 °С) — 0,15; (100-105 °С) — 0,25; (105-110 °С) — 0,1; (110-115 °С) — 0,1; (115-120 °С) — 0,1.

Завдання 2.3. Визначити молекулярну масу нафтопродукту з відносною густиною $\rho_{15}^{15} = 0{,}72$, який має середньомолекулярну температуру кипіння 90°С.

Завдання 2.4. Визначити характеристичний фактор для нафтопродукту з межами википання 80-95 °С, відносною густиною $\rho_4^{20} = 0{,}85$. Вміст вузьких фракцій (мольні частки): (80-85 °С) — 0,5; (85-90 °С) — 0,3; (90-95 °С) — 0,2.

Завдання 2.5. Визначити температури $T_{10\%}$, $T_{50\%}$, $T_{90\%}$ одноразового випару при атмосферному тиску за даними розгонки ІТК

Відгін, % (об.)	10	30	50	70	90
T_{ITK}, К	300	330	365	396	405

РОЗДІЛ 3. ПЕРВИННА ПЕРЕРОБКА НАФТИ

3.1. Підготовка нафти

Нафта, що видобувається зі свердловин, завжди містить у собі попутний газ, механічні домішки і пластову воду, у якій розчинені різні солі, найчастіше хлориди натрію, кальцію та магнію, рідше — карбонати та сульфати. Зазвичай у початковий період експлуатації родовища видобувається зневоднена або малозневоднена нафта, але у міру видобутку її обводненість збільшується і досягає 90-98% [3, 8, 16, 17]. Зрозуміло, що таку «брудну» і сиру нафту, яка містить до того ж легколеткі органічні (від метану до бутану) і неорганічні (H_2S, CO_2) газові компоненти, не можна транспортувати та переробляти на нафтопереробному заводі (НПЗ) без ретельної промислової підготовки.

Наявність пластової води в нафті суттєво підвищує вартість її транспортування по трубопроводах і переробку. Зі збільшенням вмісту води в нафті зростають енерговитрати на її випаровування та конденсацію (у 8 разів більше в порівнянні з бензином). Зростання транспортних витрат обумовлюється не тільки перекачуванням баластової води, але й збільшенням в'язкості нафти, яка утворює з пластовою водою емульсію. Механічні домішки нафти, що є зваженими у ній високодисперсними частинками піску, глини, вапняку та інших порід, адсорбуючись на поверхні глобул води, сприяють стабілізації нафтових емульсій. Утворення стійких емульсій призводить до зростання експлуатаційних витрат на зневоднення та знесолення промислової нафти, а також шкідливо впливає на навколишнє середовище. Так, при відділенні пластової води від нафти у відстійниках і резервуарах частина нафти скидається разом із водою у вигляді емульсії, що забруднює стічні води. Та частина емульсії, яка вловлюється в пастках, збирається та накопичується в земляних коморах і нафтових ставках, утворюючи так звані «комірні» нафти, які не знаходять раціонального застосування або утилізації. За наявності великої кількості механічних домішок інтенсифікується ерозійне зношування трубопроводів, а також утворюються відкладення на стінках та контактних поверхнях нафтового обладнання, що призводить до збільшення гідравлічного та термічного опорів, і відповідного зниження значень коефіцієнтів теплопередачі, масопередачі та продуктивності установок узагалі.

Ще більш шкідливий вплив, ніж вода та механічні домішки, на роботу установок промислової підготовки та переробки нафти чинять хлористі солі, які є в нафті. Хлориди, особливо кальцію та магнію, гідролізуються з утворенням соляної кислоти навіть за низьких температур. Під дією соляної кислоти відбувається руйнування (корозія) металу апаратури технологічних установок. Особливо інтенсивно роз'їдається продуктами гідролізу хлоридів

конденсаційно-холодильна апаратура перегінних установок. Крім того, солі, які накопичуються у залишкових нафтопродуктах – мазуті, гудроні та коксі, суттєво погіршують їх якість.

Основні об'єми сирої нафти, що поставляється на переробку, надходять на НПЗ від видобувних об'єднань по магістральних нафтопроводах (собівартість перекачування нафти у 2-3 рази нижча за вартість перевезення залізницею). Невеликі кількості нафти, а також газовий конденсат поставляються залізницею. У державах-імпортерах нафти, що мають вихід до моря, поставка на припортові НПЗ здійснюється водним транспортом (танкери, баржі). Прийнята на завод сировина надходить у відповідні ємності товарно-сировинної бази (рис.11), з'єднаної трубопроводами з усіма технологічними установками НПЗ.

Рисунок 11 - Модель товарно-сировинної бази НПЗ

На нафтопереробні підприємства подається нафта, призначена для переробки, у якій вміст хлоридів, води та механічних домішок обмежується відповідно до вимог ГОСТ 9965-76 «Нефть для нефтеперерабатывающих предприятий. Технические условия» (табл.7). Залежно від ступеня підготовки встановлюють I, II та III групи нафти.

Таблиця 7 - Норми показників ступеня підготовки нафти (не більше)

Найменування показника	Норма для групи нафти		
	I	II	III
1. Концентрація хлористих солей, мг/дм^3	100	300	900
2. Масова частка води, %	0,5	1,0	1,0
3. Масова частка механічних домішок, %	0,05		
4. Тиск насичених парів, кПа (мм рт. ст.)	66,7 (500)		

Підготовлена на промислах нафта далі на НПЗ подається на вторинне, більш глибоке очищення. На сучасних вітчизняних НПЗ вважається цілком достатнім знесолення нафти до вмісту солей 3-5 мг/дм^3 і води менше 0,1% (мас.) [16-18].

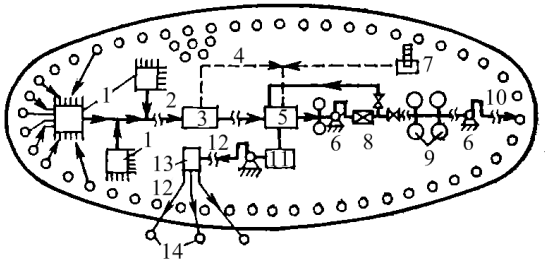


Рисунок 12 - Схема герметизованого збору нафти:
1 - групові замірні установки; 2 - збірний колектор нафти, газу та води; 3 - дотискувальна насосна станція; 4 - газопровід; 5 - установка підготовки нафти (УПН); 6 - насоси; 7 - газопереробний завод (ГПЗ); 8 - автоматизована установка оцінки якості та кількості нафти; 9 - товарні резервуари підготовленої нафти; 10 - магістральний нафтопровід; 11 - установка очищення води; 12 - водоводи; 13 - кущова насосна станція; 14 - нагнітальні свердловини

На нафтопромислах експлуатуються різні **системи збору і підготовки нафти**. На зміну негерметизованим схемам, експлуатація яких була пов'язана зі втратами газу і легких фракцій нафти, прийшли більш екологічно безпечні герметизовані системи збору, очищення та зберігання (рис.12) [8]. Сира нафта з групи свердловин надходить у трапи-газосепаратори, де за рахунок послідовного зниження тиску попутний газ відділяється від рідини (нафта і вода), потім частково звільняється від захопленого конденсату в проміжних приймачах і направляється на газопереробний завод (ГПЗ) (або закачується у свердловини для підтримки в них пластового тиску). Після трапів-газосепараторів у нафті залишаються ще розчинені гази в кількості до 4% (мас.). У трапах-газосепараторах одночасно з виділенням газу відбувається також відстоювання сирої нафти з відділенням механічних домішок і основної маси промислової води, тому ці апарати називають також відстійниками. Далі нафта з газосепараторів надходить у відстійні резервуари (об'ємом до 30-50 тис. м^3), з яких вона направляється на установку комплексної підготовки нафти (УКПН), що передбачає процеси дегазації, зневоднення, знесолення та стабілізації нафти.

В основі процесу **зневоднення нафти** лежить руйнування (дестабілізація) нафтових емульсій, що утворилися в результаті контакту нафти з водою, яку закачано у пласт через нагнітальні свердловини.

Чиста нафта, що не містить у собі невуглеводневих домішок, зокрема солей металів, і прісна вода взаємно нерозчинні, тому при відстоюванні ця суміш легко розшаровується. Однак за наявності в нафті таких домішок система нафта-вода утворює нафтову емульсію, яку важко розділити.

Емульсії — це дисперсні системи з двох взаємно мало- або нерозчинних рідин, у яких одна диспергована в іншій у вигляді дрібних краплин (глобул). Рідина, у якій розподілені глобули, є дисперсійним середовищем, а диспергована рідина — дисперсною фазою.

Розрізняють два типи нафтових емульсій: гідрофільну (нафта у воді) та гідрофобну (вода в нафті). У першому випадку нафтові краплі утворюють дисперсну фазу всередині водного середовища, у другому — краплі води утворюють дисперсну фазу в нафтовому середовищі.

Речовини, що сприяють утворенню і стабілізації емульсій, називаються емульгаторами, а речовини, що руйнують поверхневу адсорбційну плівку стійких емульсій, — деемульгаторами.

Більша частина води у нафті, що потрапляє на НПЗ, перебуває у вигляді емульсії, утвореної крапельками води з переважним діаметром 2-5 мкм. На поверхні крапель з нафтового середовища адсорбуються смолисті речовини, асфальтени, органічні кислоти та їх солі, розчинні в нафті, а також високодисперсні частинки тугоплавких парафінів, мулу та глини, що добре змочуються нафтою. Для запобігання цьому явищу на багатьох промислах у нафту вводять деемульгатори. Деемульгатори використовують і при термохімічному, і при електрохімічному зневодненні нафти.

При **знесоленні зневоднену нафту** змішують із прісною водою, створюючи штучну емульсію (але з низькою солоністю), яку потім руйнують. Вода очищується на установці і знову закачується в пласт для підтримки пластового тиску та витиснення нафти.

Руйнування нафтових емульсій шляхом застосування деемульгаторів, що мають у порівнянні з утримуваними у нафті природними емульгаторами більш високу поверхневу активність, може бути результатом адсорбційного витиснення з поверхні глобул води емульгатора, що стабілізує емульсію, утворення нестабільних емульсій протилежного типу або хімічного розчинення адсорбційної плівки. У результаті на поверхні глобул води утворюється гідрофільний адсорбційний шар зі слабкою структурно-механічною міцністю, тобто відбувається дестабілізація водонафтової емульсії. Нестійкі емульсії, що утворилися зі стійких, потім легко коалесціюють у великі глобули води та осаджуються з дисперсійного середовища (нафти). Саме стадія дестабілізації є стадією, що лімітує сумарний процес зневоднення та знесолення нафти. Вона складається, у свою чергу, з двох етапів: транспортної стадії (доставки деемульгатора на поверхню емульсії, що є дифузійним процесом) та кінетичної стадії (руйнування оболонки броні, утвореної емульгатором нафти).

На установках зневоднення та знесолення нафти широко застосовуються водорозчинні, водонафторозчинні й нафторозчинні деемульгатори. Як розчинники нафторозчинного деемульгатора застосовуються низькомолекулярні спирти, ароматичні вуглеводні та їх суміші в різних співвідношеннях. Водорозчинні деемульгатори застосовують у вигляді 1-2% водних розчинів. Вони частково вимиваються дренажною водою, що збільшує їх витрату на знесолення.

Сучасні деемульгатори повинні задовольняти такі вимоги:

- вони повинні мати максимально високу деемульгуючу активність, що біологічно легко розкладаються (якщо водорозчинні), бути нетоксичними,

дешевими, доступними;
- не повинні мати бактерицидну активність (від якої залежить ефективність біологічного очищення стічних вод) і кородувати метали.

Промисловий процес зневоднення та знесолення нафти ґрунтується на застосуванні методів не тільки хімічної, але й електричної, теплової та механічної обробки нафтових емульсій, спрямованих на руйнування сольватної оболонки та зниження структурно-механічної міцності емульсій, створення більш сприятливих умов для коалесценції та укрупнення краплин і прискорення процесів осадження великих глобул води, здійснюється на промислових електрознесолювальних установках (ЕЛЗУ). При окремому застосуванні перелічені вище методи обробки емульсій не дозволяють забезпечити необхідну глибину зневоднення та знесолення.

Основним апаратом ЕЛЗУ є електродегідратор, у якому, крім електрообробки нафтової емульсії, здійснюється і відстоювання (осадження) деемульгованої нафти, тобто він є одночасно відстійником. Серед застосовуваних у промислових і заводських ЕЛЗУ різних конструкцій (вертикальних, кульових і горизонтальних) більш ефективними виявилися горизонтальні електродегідратори (рис.13). У порівнянні з використовуваними раніше вертикальними та кульовими, горизонтальні електродегідратори мають такі характерні переваги [17, 18, 19]:
- більш сприятливі умови для осадження крапель води, які можна оцінити питомою площею горизонтального перерізу (дзеркала відстоювання) і лінійною швидкістю руху нафти;
- приблизно втричі більша питома продуктивність при приблизно в 1,5 рази меншій питомій масі та вартості апарата;
- проста конструкція, менша кількість електроустаткування при більшій площі електродів, зручність монтажу, обслуговування та ремонту;
- здатність працювати при підвищених тисках і температурах.

Електродегідратор — це горизонтальний циліндричний апарат, усередині якого в центрі горизонтально і паралельно один одному на відстані 25-40 см встановлено 3 пари електродів, між якими підтримується напруга 32-33 кВ. Введення сировини в електродегідратор і виведення з нього здійснюються через розташовані в нижній і верхній частинах апарата трубчасті перфоровані розподільники (маточники), що забезпечують рівномірний розподіл висхідного потоку нафти. У нижній частині електродегідратора між розподільником і електродами підтримується певний рівень води, яка містить деемульгатор, де відбуваються термохімічна обробка емульсії і відділення найбільш великих краплин води. У зоні між дзеркалом води і площиною нижнього електрода нафтова емульсія зазнає впливу слабкого електричного поля, а в зоні між електродами — впливу електричного поля високої напруги.

Техніко-економічні показники ЕЛЗУ значно поліпшуються при застосуванні більш високопродуктивних електродегідраторів за рахунок зменшення кількості теплообмінників, сировинних насосів, резервуарів,

КВПіА (економічний ефект від укрупнення) і при комбінуванні з установками прямої перегонки нафти за рахунок зниження капітальних і енерговитрат, збільшення продуктивності праці (ефект від комбінування). Так, комбінована з установкою первинної перегонки нафти ЕЛЗУ з горизонтальними електродегідраторами, у порівнянні з окремо виготовленою ЕЛЗУ з кульовими, при однаковій продуктивності має приблизно в 1,5 рази менші капітальні витрати, експлуатаційні витрати та собівартість знесолення. Останніми роками за кордоном і в нашій країні нові комбіновані установки проектуються тільки з вбудованими горизонтальними електродегідраторами високої одиничної потужності. Одночасно з укрупненням одиничних потужностей відбувається безперервне вдосконалення конструкції електродегідраторів та їх окремих вузлів, спрямоване на поліпшення інтенсивності перемішування нафти з деемульгатором і водою, зниження гідравлічного опору, оптимізацію місця введення нафти та гідродинамічної обстановки, організацію подвійного або потрійного введення нафти і т.д.

Рисунок 13 - Модель електрознесолювальної установки з горизонтальними електродегідраторами

Принципова технологічна схема установки (секції) електрознесолювання нафти наведена на рис.14. Суміш сирої нафти, деемульгатора та содово-лужного розчину (останній вводиться для уникнення сірководневої корозії) нагрівається в теплообмінниках (в окремо розміщеній ЕЛЗУ додатково в паропідігрівачі) до оптимальної температури, змішується в інжекторному змішувачі промивною водою з електродегідратора другого ступеня і подається у два послідовно працюючі електродегідратори ЕГ-1 і ЕГ-2. В

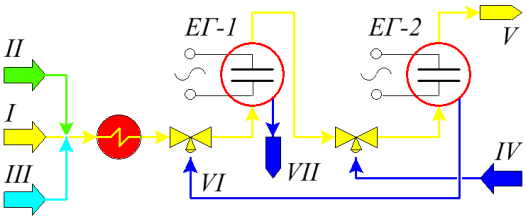


Рисунок 14 - Принципова схема установки (секції) електрознесолювання нафти:
I - сира нафта; *II* - деемульгатор; *III* – содово-лужний розчин; *IV* – свіжа вода; *V* – знесолена нафта; *VI* – вода з електродегідратора 2-го ступеня ЕГ-2; *VII* – солона вода на електродегідратор ЕГ-1

електродегідраторах 1-го ступеня відділяється 75-80% (мас.) солоної води та 95-98% (мас.) солей, а в електродегідраторах 2-го ступеня — 60-65% (мас.) емульсійної води і приблизно 92% (мас.) солей, що залишилися. На вході в ЕГ-2 у потік частково знесоленої нафти подається свіжа вода (річкова, оборотна або паровий конденсат) у кількості 5-10% (мас.) до нафти. Після охолодження в теплообмінниках знесолена і зневоднена нафта відводиться в резервуари підготовленої нафти, а на секції ЕЛЗУ комбінованих установок вона без охолодження подається на установки первинної перегонки нафти.

Стабілізацію нафти здійснюють на промислах з метою скорочення втрат від випаровування в резервуарах при зливанні та наливанні нафти і нафтопродуктів, а також під час транспортування її до НПЗ. При цьому втрати можуть досягати 5% (мас.) [3, 16-18]. Крім того, наявність у нафті газів сприяє утворенню в трубопроводах газових пробок, які заважають перекачуванню.

Установки стабілізації нафти (УСН) будуються та експлуатуються на промислах. Для стабілізації промислової нафти з незначним вмістом розчинених газів застосовують одноколонні установки (рис.15). Двоколонні установки використовують для стабілізації в першій колоні тільки нафти, а в другій колоні відбувається стабілізації газового бензину. Останні використовують для нафти з високим вмістом розчинених газів — більше 1,5% (мас.) [3, 16-18].

Рисунок 15 - Установка стабілізації нафти
на Гнідинцівському ГПЗ (ВАТ «Укрнафта»)

Принципова схема двоколонної УСН наведена на рис.16 (тут і далі показано спрощені схеми без насосів і детальної схеми теплообміну потоків).

Нестабільну нафту з промислових резервуарів після нагрівання в теплообміннику та паропідігрівачу до температури близько 60 °С подають на верхню тарілку першої стабілізаційної колони *К-1*. У *К-1* підтримується надлишковий тиск від 0,2 до 0,4 МПа з метою створення кращих умов для

конденсації парів бензину водою або повітрям. Температуру низу *К-1* підтримують у межах 130-150 °С циркуляцією частини стабільної нафти, нагрітої в печі П-1. Стабільну нафту, що відводиться з низу *К-1* після охолодження в теплообміннику та холодильнику, направляють до резервуарів і далі транспортують на НПЗ.

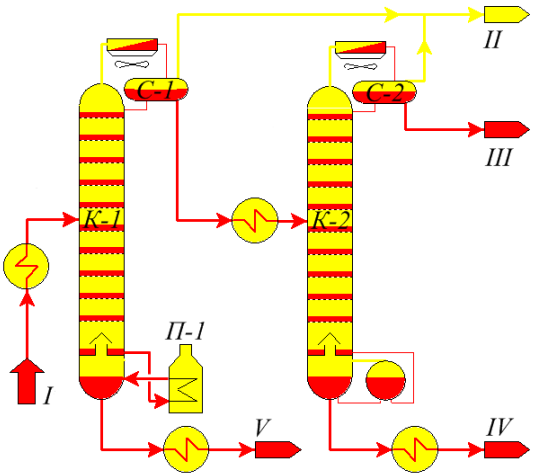


Рисунок 16 - Принципова схема УСН:
I - нестабільна нафта; *II* - сухий газ; *III* - зріджений газ; *IV* - газовий бензин; *V* - стабільна нафта

Легкі фракції нафти, що відводяться з верху *К-1*, охолоджують у конденсаторі-холодильнику і подають у газосепаратор *С-1*, де зверху виводять сухий газ, що складається з метану та етану, а знизу - сконденсований бензин, який після нагрівання в теплообміннику направляється в колону *К-2* для стабілізації. Тиск у *К-2* підтримують у межах 1,3-1,5 МПа (тобто вище, ніж у *К-1*, оскільки тут потрібно конденсувати не бензин, а жирний газ, що складається в основному з пропану та частини бутану). Температуру низу *К-2* регулюють у межах 130-160 °С рециркуляцією частини стабілізованого бензину через паровий кип'ятильник. Необхідну температуру верху *К-2* (40-50 °С) забезпечують подачею частини зрідженого газу у вигляді холодного зрошення колони. З верху *К-2* виводять газ, важку частину якого (пропан і бутан) конденсують у конденсаторі-холодильнику та відділяють у газосепараторі *С-2* від сухої частини, що не сконденсувалася. Конденсат — зріджений газ — виводять з установки та транспортують на ГПЗ. Стабільний бензин, що відводиться з низу *К-2*, змішують зі стабілізованою нафтою та направляють на НПЗ.

3.2. Атмосферна перегонка

Загальні відомості про перегонку та ректифікацію нафти

Перегонка (дистиляція) — це процес фізичного розділення нафти та газів на фракції (компоненти), які відрізняються один від одного та від вихідної суміші температурними межами (або температурами) кипіння. За способом проведення процесу розрізняють просту та складну перегонку.

Проста перегонка здійснюється поступовим, однократним або багаторазовим випаровуванням.

Перегонка з поступовим випаровуванням полягає в поступовому нагріванні нафти від початкової до кінцевої температури з безперервним відведенням і конденсацією парів, що утворюються. Цей спосіб перегонки нафти та нафтопродуктів в основному застосовують у лабораторній практиці під час визначення їх фракційного складу.

При однократній перегонці рідина (нафта) нагрівається до заданої температури рівноваги; пари, які утворилися та досягли рівноваги, однократно відділяються від рідкої фази — залишку. Цей спосіб, у порівнянні з перегонкою з поступовим випаровуванням, забезпечує при однакових температурі та тиску більшу частку відгону. Цю важливу його перевагу використовують у практиці перегонки нафти для досягнення максимального відбору парів при обмеженій температурі нагрівання, щоб уникнути крекінгу нафти.

Перегонка з багаторазовим випаровуванням полягає в послідовному повторенні процесу однократної перегонки при більш високих температурах або низьких тисках стосовно залишку попереднього процесу.

У процесах складної перегонки розрізняють перегонку з дефлегмацією та перегонку з ректифікацією.

При перегонці з дефлегмацією пари, що утворюються, конденсують і частину конденсату у вигляді флегми подають назустріч потоку пари. У результаті однократного контактування парового та рідинного потоків пари, які відводяться з системи, додатково збагачуються низькокиплячими компонентами, тим самим дещо підвищується чіткість розділення сумішей.

Перегонка з ректифікацією — найпоширеніший у хімічній і нафтогазовій технології масообмінний процес, який здійснюється у ректифікаційних колонах шляхом багаторазового протитечійного контактування парів і рідини. При взаємодії зустрічних потоків пари і рідини на кожному ступені контактування (тарілці або шарі насадки) між ними відбувається тепло- і масообмін, обумовлені прагненням системи до стану рівноваги. У результаті кожного контакту компоненти перерозподіляються між фазами: пара трішки збагачується низькокиплячими, а рідина — висококиплячими компонентами. Підбираючи число ступенів контакту і параметри процесу (температурний режим, тиск, співвідношення потоків, флегмове число), можна забезпечити будь-яку необхідну чіткість фракціонування нафтових сумішей.

Нафта та нафтові суміші як сировина для ректифікації характеризуються рядом специфічних властивостей, що обумовлюють деякі особливості в технології їх переробки.

Нафта і особливо її висококиплячі фракції та залишки характеризуються невисокою термічною стабільністю. Температура термічної стабільності нафти у більшості випадків відповідає температурній межі розділення приблизно між дизельним паливом і мазутом за кривою ІТК, тобто близько 350-360 °С [18]. Нагрівання нафти до більш високих температур буде супроводжуватися її деструкцією й, отже, погіршенням якості продуктів перегонки, які відбираються. З урахуванням цього факту перегонку нафти і її важких фракцій проводять з

обмеженням за температурою нагрівання. В умовах такого обмеження для виділення додаткових фракцій нафти, які википають вище гранично припустимої температури нагрівання сировини, можна використовувати практично єдиний спосіб підвищення відносної леткості компонентів — перегонку під вакуумом. Так, перегонка мазуту при залишкових тисках у зоні живлення вакуумної колони близько 100 та 20 мм рт. ст. (133 і 30 гПа) дозволяє відібрати газойлеві (масляні) фракції з температурою кінця кипіння відповідно до 500 і 600 °С [16]. Як правило, для підвищення чіткості розділення при вакуумній (а також і атмосферній) перегонці застосовують подачу водяної пари для відпарювання більш легких фракцій. Отже, з позицій термічної нестабільності нафти технологія її глибокої перегонки (тобто з відбиранням фракцій до гудрону) повинна мати як мінімум дві стадії: атмосферну перегонку до мазуту з відбиранням паливних фракцій та перегонку під вакуумом мазуту з відбиранням газойлевих (масляних) фракцій і в залишку гудрону.

Нафта є багатокомпонентною сировиною з безперервним характером розподілу фракційного складу і відповідно леткості компонентів. Розрахунки показують, що значення коефіцієнта відносної леткості безупинно (експоненційно) спадає у міру обважнення фракцій нафти, а також у міру звуження температурного інтервалу кипіння фракцій. Ця особливість нафтової сировини обумовлює певні обмеження як на чіткість погоноподілу, особливо відносно висококиплячих фракцій, так і стосовно «вузькості» фракцій. З економічної точки зору, недоцільно вимагати від процесів перегонки виділити, наприклад, індивідуальний чистий вуглеводень або надвузькі фракції нафти. Тому в нафтопереробці задовольняються одержанням таких паливних та газойлевих фракцій, що википають у досить широкому інтервалі температур: бензинові н.к. (140 °С (180 °С)), гасові (140 (180)-240 °С), дизельні (240-350 °С), вакуумний дистилят (вакуумний газойль) (350-400 °С, 400-450 °С та 450-500 °С) та гудрон (важкий залишок) (вище 490 °С (вище 500 °С)) [3, 16-18]. Іноді обмежуються неглибокою атмосферною перегонкою нафти з одержанням у залишку мазуту вище 350 °С, кий застосовується в якості котельного палива.

Висококиплячі та залишкові фракції нафти містять значну кількість гетероорганічних смолисто-асфальтенових сполук і металів, потрапляння яких при перегонці в дистиляти різко погіршує їх експлуатаційні характеристики та значно ускладнює подальшу їх переробку. Ця обставина обумовлює необхідність організації чіткої сепарації фаз у секції живлення атмосферної й особливо вакуумної колон. Ефективна сепарація фаз у секції живлення колон досягається установкою спеціальних сепараторів (відбійних тарілок, насадок і т.д.), які вловлюють дрібні краплі (туман, піна, бризки) кубової рідини, а також промиванням парового потоку стікаючою рідиною в спеціальній промивній тарілці. Для цього та з метою підвищення здатності розділення нижніх тарілок сепараційної секції колони необхідно забезпечити деякий надлишок зрошення, що називають надлишком однократного випаровування, шляхом незначного перегріву сировини (але не вище

гранично припустимої величини). Частка відгону при однократному випаровуванні в секції живлення колони повинна бути на 2-5% більше виходу продуктів, що відбираються у вигляді дистиляту та бічних погонів.

Технологічні установки перегонки нафти призначені для розділення нафти на фракції та подальшої переробки або використання їх як компонентів товарних нафтопродуктів. Вони є основою всіх НПЗ. На них виробляються практично всі компоненти моторних палив, мастил, сировина для вторинних процесів і для нафтохімічних виробництв. Від їх роботи залежать асортимент і якість одержуваних компонентів та техніко-економічні показники подальших процесів переробки нафтової сировини. Процеси перегонки нафти здійснюють на так званих атмосферних трубчастих (АТ) і вакуумних трубчастих (ВТ) або атмосферно-вакуумних трубчастих (АВТ) установках.

Залежно від напрямку використання фракцій установки перегонки нафти прийнято називати паливними, масляними або паливно-масляними і відповідно до цього – варіанти переробки нафти.

На установках АТ здійснюють неглибоку перегонку нафти з одержанням паливних (бензинових, гасових, дизельних) фракцій і мазуту. Установки ВТ призначені для перегонки мазуту. Газойлеві, масляні фракції та гудрон, які одержуються на них, використовують як сировину процесів подальшої (вторинної) переробки їх з одержанням палив, мастил, коксу, бітумів та інших нафтопродуктів.

Сучасні процеси перегонки нафти є комбінованими з процесами зневоднення та знесолення, вторинної перегонки і стабілізації бензинової фракції: ЕЛЗУ-АТ, ЕЛЗУ-АВТ, ЕЛЗУ-АВТ-вторинна перегонка та ін. (рис.17).

Рисунок 17 - Комбінована установка ЕЛЗУ-АВТ
на Лисичанському НПЗ («ТНК-ВР»)

Діапазон потужностей вітчизняних установок перегонки нафти — від 0,5 до 8 млн т/рік нафти. Переваги установок великої одиничної потужності очевидні: висока продуктивність праці та низькі капітальні й експлуатаційні витрати в порівнянні з установками малої продуктивності. Ще більш істотні економічні переваги досягаються комбінуванням АТ і АВТ (або ЕЛЗУ-АТ і ЕЛЗУ-АВТ) з іншими технологічними процесами, такими як газофракціонування, гідроочищення паливних і газойлевих фракцій, каталітичний риформінг, каталітичний крекінг, очищення масляних фракцій.

Ураховуючи, що, по-перше, сьогодні в експлуатації також перебувають АТ і АВТ установки конструкції початку XX ст. та наступних поколінь, а по-друге — в колишньому СРСР був чіткий територіальний розподіл та узгодження роботи підприємств нафтогазопереробного комплексу, вітчизняні установки перегонки нафти, що зараз працюють на території України, характеризуються великою різноманітністю схем перегонки, різноманітним асортиментами товарних фракцій. Навіть при однаковій продуктивності ректифікаційні колони мають різні розміри, неоднакове число та різні типи тарілок; по-різному вирішені схеми теплообміну, холодного, гарячого та циркуляційного зрошення, а також системи створення вакууму. Тому нижче будуть представлені лише принципові технологічні схеми окремих блоків (секцій), що входять до складу високопродуктивних сучасних типових установок перегонки нафти.

Блок атмосферної перегонки нафти установки ЕЛЗУ-АВТ

При виборі технологічної схеми та режиму атмосферної перегонки нафти керуються головним чином її фракційним складом, і насамперед вмістом у ній газів та бензинових фракцій [3, 16-18, 20].

Перегонку стабілізованої нафти постійного складу з невеликою кількістю розчинених газів (до 1,2% по C_4 включно), відносно невисоким вмістом бензину (12-15%) і виходом фракцій до 350 °С не більш 45% енергетично найбільш вигідно здійснювати на установках (блоках) АТ за схемою з однократним випаровуванням, тобто з однією складною ректифікаційною колоною з бічними відпарними секціями. Установки такого типу широко застосовуються на закордонних НПЗ. Вони прості та компактні, завдяки здійсненню спільного випаровування легких і важких фракцій потребують мінімальної температури нагрівання нафти для забезпечення заданої частки відгону, характеризуються низькими енергетичними витратами і металоємністю. Основний їх недолік — менша технологічна гнучкість і знижений (на 2,5-3,0%) відбір світлих нафтопродуктів, крім того, у порівнянні з двоколонною схемою, вони потребують більш якісної підготовки нафти.

Для перегонки легких груп нафти з високим вмістом розчинених газів (1,5-2,2%), бензинових фракцій (до 20-30%) і фракцій до 350 °С (50-60%) доцільно застосовувати атмосферну перегонку двократного випаровування, тобто установки з попередньою відбензинювальною колоною та складною ректифікаційною колоною з бічними відпарними секціями для розділення частково відбензиненої нафти на паливні фракції і мазут.

Двоколонні установки атмосферної перегонки нафти найбільш поширені у вітчизняній нафтопереробці. Вони мають достатню технологічну гнучкість, універсальність і здатність переробляти нафти різного фракційного складу, тому що перша колона, у якій відбирається 50-60% бензину від потенціалу, виконує функції стабілізатора, згладжує коливання у фракційному складі нафти і забезпечує стабільну роботу основної ректифікаційної колони. Застосування відбензинювальної колони дозволяє також знизити тиск на насосі подачі сировини, частково запобігти корозії складної колони, розвантажити піч від легких фракцій, одночасно дещо зменшити необхідну її теплову потужність.

Недоліками двоколонної АТ є більш висока температура нагрівання відбензиненої нафти, необхідність підтримки температури низу першої колони гарячим струменем, на що потрібні витрати додаткової енергії. Крім того, установка обладнана додатковою апаратурою: колоною, насосами, конденсаторами-холодильниками і т.д.

Блок атмосферної перегонки нафти високопродуктивної установки ЕЛЗУ-АВТ функціонує за схемою двократного випаровування та двократної ректифікації (рис.18).

Зневоднена та знесолена на ЕЛЗУ нафта додатково підігрівається в теплообмінниках і надходить на розділення у колону часткового відбензинювання *К-1*.

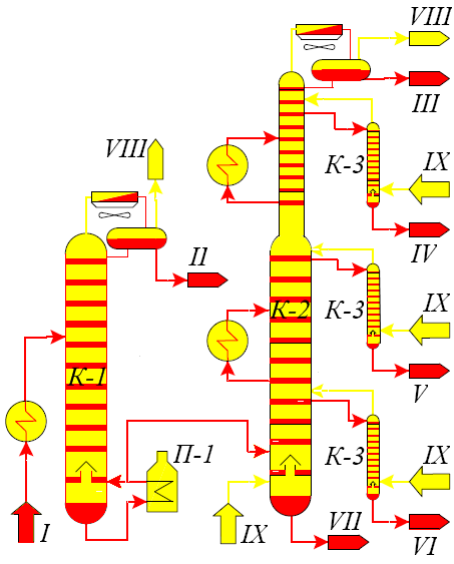


Рисунок 18 - Принципова схема блоку атмосферної перегонки нафти установки ЕЛЗУ-АВТ:
I - нафта з ЕЛЗУ; *II* - легкий бензин; *III* - важкий бензин; *IV* - фракція 180-220 °С; *V* - фракція 220-280 °С; *VI* - фракція 280-350 °С; *VII* - мазут; *VIII* - газ; *IX* - водяна пара

Вуглеводневий газ і легкий бензин, що відходять з верху цієї колони, конденсуються та охолоджуються в апаратах повітряного і водяного охолодження та надходять у ємність зрошення. Частина конденсату повертається на верх колони 1 як гостре зрошення. Відбензинена нафта з низу колони *К-1* подається в трубчасту піч *П-1*, де нагрівається до необхідної температури і надходить в атмосферну колону *К-2*. Частина відбензиненої нафти з печі *П-1* повертається до низу колони *К-1* гарячим струменем. З верху колони *К-2* відбирається важкий бензин, а збоку через відпарні колони *К-3* виводяться паливні фракції 180-220(230), 220(230)-280 і 280-350 °С. Атмосферна колона, крім гострого зрошення, має два циркуляційних

зрошення, якими відводиться тепло нижче тарілок відбирання фракцій 180-220 і 220-280 °С. У нижні частини атмосферної та відпарних колон подається перегріта водяна пара для відпарювання легкокиплячих фракцій. З низу атмосферної колони виводиться мазут, який направляється на блок вакуумної перегонки. Матеріальний баланс, технологічний режим і характеристика ректифікаційних колон блоку атмосферної перегонки нафти (залежно від типу нафти, що переганяється, і структури випуску товарних нафтопродуктів на різних НПЗ одержують фракції, що дещо відрізняються за температурними межами википання) наведені у довідниках [3, 16-18, 20].

Практикою експлуатації промислових установок АТ і АВТ були виявлені такі недоліки схеми, показаної на рис. 18:

- не забезпечуються проектні показники за температурою підігрівання нафти на вході в колону *К-1*, тим самим і за відбиранням легкого бензину в ній;
- спосіб регулювання температури низу колони *К-1* за допомогою гарячого струменя через піч вимагає підвищених енерговитрат на циркуляцію відбензиненої нафти.

Для інтенсифікації роботи колони *К-1* на кількох НПЗ були переобв'язані теплообмінники за сировиною і теплоносієм з метою підвищення температури підігрівання нафти на вході в колону.

Блок стабілізації та вторинної перегонки бензину ЕЛЗУ-АВТ

У фракціях легкого та важкого бензинів, що відбираються з верху відповідно відбензинювальної і атмосферної колон (відповідно до рис.18), утримуються розчинені вуглеводневі гази (C_1-C_4). Тому прямогонні бензини повинні спочатку пройти стабілізацію з виділенням сухого (C_1-C_2) та зрідженого (C_2-C_4) газів і подальшим їх раціональним використанням.

Прямогонні бензини після попередньої стабілізації не можуть бути використані безпосередньо як автомобільні бензини внаслідок їх низької детонаційної стійкості. Для регулювання пускових властивостей і пружності парів товарних автобензинів, як правило, використовується тільки головна фракція бензину н.к. — 62 (85 °С), яка має до того ж досить високу детонаційну стійкість.

Для подальшої переробки стабілізовані бензини піддають вторинній перегонці на фракції, які направляються в якості сировини для процесів каталітичного риформінгу з метою отримання високооктанового компонента автобензинів або індивідуальних ароматичних вуглеводнів — бензолу, толуолу та ксилолів. Під час виробництва ароматичних вуглеводнів вихідний бензин розділяють на такі фракції з температурними межами википання: 62-85 °С (бензольну), 85-105 (120 °С) (толуольну) і 105 (120)-140 °С (ксилольну). При паливному напрямку переробки прямогонні бензини досить розділити на дві фракції: н.к. — 85 °С та 85-180 °С.

Для стабілізації та вторинної перегонки прямогонних бензинів з отриманням сировини каталітичного риформінгу паливного напрямку застосовують в основному двоколонні схеми, що містять колону стабілізації та колону вторинної перегонки бензину на фракції н.к. — 85 і 85-180 °С. Найбільш

економічно вигідною схемою розділення стабілізованого бензину на вузькі ароматикоутворювальні фракції визнана послідовно-паралельна схема з'єднання колон вторинної перегонки, як це наведено в блоці стабілізації та вторинної перегонки установки ЕЛЗУ-АВТ на рис.19.

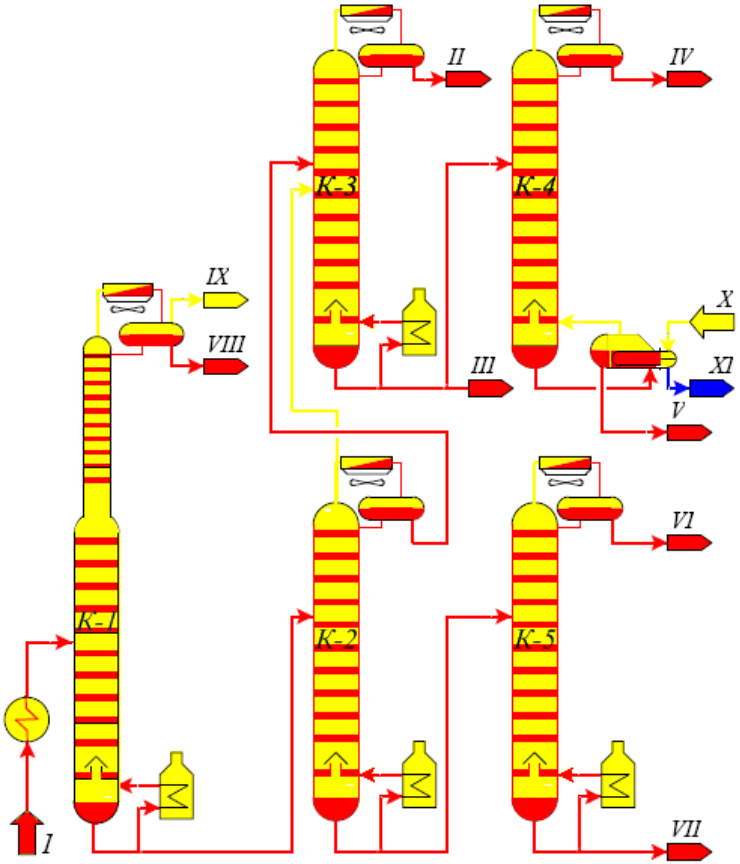


Рисунок 19 - Принципова схема блоку стабілізації та вторинної перегонки бензину установки ЕЛЗУ-АВТ:

I - нестабільний бензин; *II* - фракція C_5-62 °С; *III* - фракція 65-105 °С; *IV* - фракція 62-85 °С; *V* - фракція 85-105 °С; *VI* - фракція 105-140 °С; *VII* - фракція 140-180 °С; *VIII* - зріджена фракція C_2-C_4; *IX* - сухий газ (C_1-C_2); *X* - водяна пара; *XI* - вода

Згідно з цією схемою прямогонний бензин після стабілізації розділяється спочатку на дві проміжні фракції (н.к. — 105 °С та 105-180 °С), кожна з яких потім направляється на подальше розділення на вузькі цільові фракції.

Як видно з рис.19, нестабільний бензин з блоку АТ після нагрівання в

теплообміннику надходить у колону стабілізації (дебутанізатор) *К-1*. З верху цієї колони відбирають зріджені гази C_2-C_4, які проходять конденсатор-холодильник і надходять у газосепаратор. Частина конденсату повертається до колони *К-1* як гостре зрошення, а балансова кількість виводиться з установки. Підведення тепла в низ дебутанізатора здійснюється гарячим струменем підігрітого в печі стабільного бензину. Зі стабільного (дебутанізованого) бензину в колоні *К-2* відбирають фракцію C_5 — 105 °С. Пари цієї фракції конденсують в апараті повітряного охолодження. Частину конденсату повертають у колону *К-2* як гостре зрошення, а балансову частину направляють у колону *К-3*. Крім того, частину парів верху колони *К-2* подають без конденсації в колону *К-3*. З верху колони *К-3* відбирають фракцію C_5 — 62 °С, з куба — 62-105 °С, яка може виводитися з установки як цільова або направлятися в колону *К-4* для розділення на фракції 62-85 °С (бензольну) і 85-105 °С (толуольну).

Залишок колони *К-2* (фракцію 105-180 °С) направляють на розділення у колону *К-5* на фракції 105-140 °С та 140-180 °С.

Тепло в низ колони *К-4* підводить через кип'ятильник, а інших колон вторинної перегонки (*К-2*, *К-3* і *К-5*) — з гарячим струменем підігрітого в печі кубового залишку цих колон.

Сучасні установки первинної переробки найчастіше є комбінованими та можуть поєднувати в собі перелічені вище процеси в різній конфігурації (рис.20).

Рисунок 20 - Блоки атмосферної перегонки нафти
та вторинної перегонки бензину Кременчуцького НПЗ (АТ «Укртатнафта»)

3.3. Вакуумна дистиляція

Блок вакуумної перегонки мазуту установки ЕЛЗУ-АВТ

Основне призначення установки (блоку) вакуумної перегонки мазуту паливного профілю — одержання вакуумного газойлю широкого фракційного складу (350-500 °С), що використовується в якості сировини для установок каталітичного крекінгу, гідрокрекінгу або піролізу та у деяких випадках – термічного крекінгу з одержанням дистилятного крекінг-залишку, який направляється далі на коксування з метою отримання високоякісних нафтових коксів.

Про чіткість розділення мазуту, як правило, роблять висновок за фракційним складом та кольором вакуумного газойлю. Останній показник побічно характеризує вміст смолисто-асфальтенових речовин, тобто коксівність і вміст металів. Метали, особливо нікель і ванадій, впливають на активність, селективність і термін служби каталізаторів процесів гідрооблагороджування та каталітичної переробки газойлей. Тому під час експлуатації промислових установок ВТ винятково важливо зменшити віднесення рідини (гудрону) до концентраційної секції вакуумної колони у вигляді бризок, піни та туману. Внаслідок цього вакуумні колони за паливним варіантом мають при невеликому числі тарілок (або невисокому шарі насадки) розвинену секцію живлення: відбійники з сіток і промивні тарілки, де організовується рециркуляція затемненого продукту. Для запобігання потраплянню металоорганічних сполук у вакуумний газойль іноді до сировини у невеликих кількостях додають антипінну присадку типу силоксан.

У процесах вакуумної перегонки, крім проблеми віднесення рідини, значна увага приділяється забезпеченню сприятливих умов для максимального відбирання цільового продукту без помітного його розкладання. Багаторічним досвідом експлуатації промислових установок ВТ встановлено, що нагрівання мазуту в печі вище 420-425 °С викликає інтенсивне утворення газів розкладання, закоксовування і прогоряння труб печі, обсмолення вакуумного газойлю [16]. При цьому чим важча нафта, тим більш інтенсивно відбуваються газоутворення і термодеструкція високомолекулярних сполук сировини. Внаслідок цього під час нагрівання мазуту до максимально припустимої температури зменшують час його перебування в печі, влаштовуючи багатопоточні змійовики (до чотирьох), застосовують печі двостороннього опромінення, у змійовик печі подають водяна пару і зменшують довжину трансферного трубопроводу (між піччю та вакуумною колоною). Для зниження температури низу колони організують рецикл (квенчинг) частково охолодженого гудрону. З метою зниження тиску на ділянці випаровування печі кінцеві змійовики виконують з труб більшого діаметра та зменшують перепад висоти між введенням мазуту в колону і виходом його з печі. У вакуумній колоні застосовують обмежену кількість

тарілок з низьким гідравлічним опором або насадку, використовують системи створення вакууму, які забезпечують досить глибокий вакуум. Кількість тарілок у відгінній секції також повинна бути обмеженою, щоб забезпечити малий час перебування нагрітого гудрону. З цією метою одночасно зменшують діаметр куба колон.

У процесах вакуумної перегонки мазуту за паливним варіантом переважно використовують схему однократного випаровування, застосовуючи одну складну ректифікаційну колону з виведенням дистилятних фракцій через відпарні колони або без них (рис.21). При використанні відпарних колон по висоті основної вакуумної колони організовують кілька циркуляційних зрошень.

Рисунок 21 - Блок вакуумної перегонки мазуту установки первинної перегонки нафти на Херсонському НПЗ (НК «Альянс»)

Принципова схема блоку вакуумної перегонки мазуту установки ЕЛЗУ-АВТ-6 наведена на рис.22.

Мазут, який відбирається з низу атмосферної колони блоку АТ, прокачується паралельними потоками через піч *П-1* у вакуумну колону *К-1*. Суміш нафтових і водяних парів, гази розкладання з верху вакуумної колони надходять у систему створення вакууму. Після конденсації та охолодження в конденсаторі-холодильнику вона розділяється в газосепараторі на газову та рідинну фази. Гази відсмоктуються триступінчастим пароежекторним вакуумним насосом, а конденсати надходять у відстійник для відділення нафтопродукту від водного конденсату. Верхнім бічним погоном вакуумної колони відбирають фракцію легкого вакуумного газойлю (соляр). Частина його після охолодження в теплообмінниках повертається на верх колони як верхнє циркуляційне зрошення. Другим бічним погоном відбирають широку газойлеву (масляну) фракцію. Частина її після охолодження використовується як середнє циркуляційне зрошення вакуумної колони. Балансова кількість цільового продукту вакуумного газойлю після теплообмінників і холодильників виводиться з установки та направляється на подальшу переробку. З нижньої тарілки концентраційної частини колони відводиться затемнена фракція, частина якої використовується як нижнє

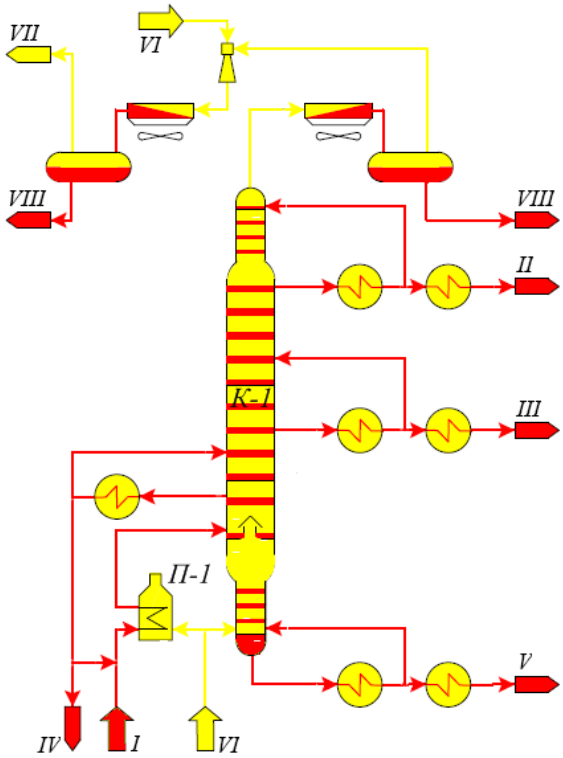


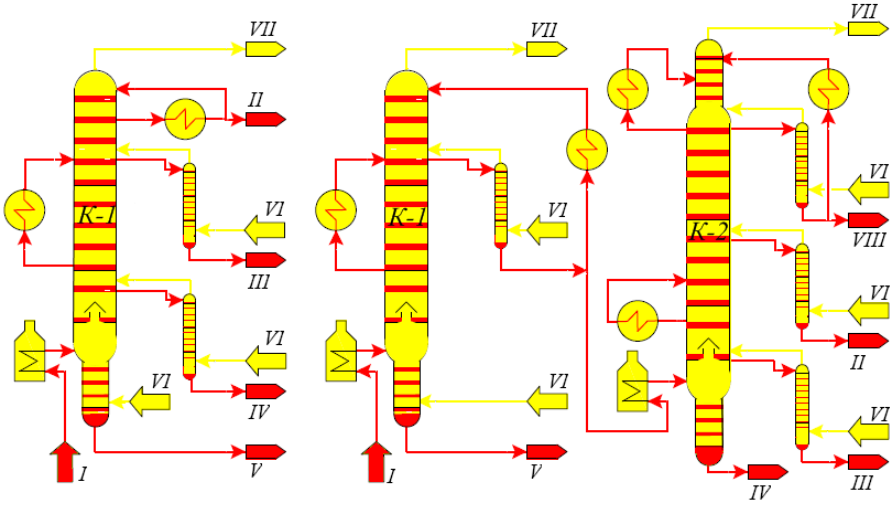
Рисунок 22 - Принципова схема блоку вакуумної перегонки мазуту установки ЕЛЗУ-АВТ:
I - мазут з АТ; *II* - легкий вакуумний газойль; *III* - вакуумний газойль; *IV* - затемнена фракція; *V* - гудрон; *VI* - водяна пара; *VII* - гази розкладання; *VIII* - конденсат (вода або нафтопродукт)

циркуляційне зрошення, а друга частина може відводитися з установки або використовуватися як рецикл разом із завантаженням вакуумної печі. З низу вакуумної колони відбирається гудрон і після охолодження направляється на подальшу переробку. Частина гудрону після охолодження в теплообміннику повертається в низ колони як квенчинг. У низ вакуумної колони та змійовик печі подається водяна пара.

У технології вакуумної перегонки мазуту за масляним варіантом є такі особливості. Основне призначення процесу вакуумної перегонки мазуту масляного профілю (ВТМ) — одержання вузьких масляних фракцій заданої в'язкості, що є базовою основою для отримання товарних масел шляхом подальшого багатоступінчастого очищення від небажаних компонентів (смолистих, асфальтенових сполук, поліциклічних ароматичних вуглеводнів, твердих парафінів).

Більшість показників якості (в'язкість, індекс в'язкості, здатність до нагароутворення, температура спалаху та інші) товарних масел, а також техніко-економічні показники процесів очищення масляного виробництва багато в чому визначаються якістю вихідної нафти та її масляних фракцій. Тому в процесах ВТМ, у порівнянні з вакуумною перегонкою паливного профілю, ставляться більш суттєві вимоги до чіткості погонорозділення та вибору сировини. Для отримання масел високої якості з такої нафти рекомендується одержувати вузькі 50-градусні масляні фракції (350-400; 400-450 і 450-500 °С) з мінімальним накладанням температур кипіння суміжних дистилятів (не більше 30-60 °С). Для забезпечення необхідної

чіткості погоноподілу на ректифікаційних колонах ВТМ встановлюють більше число тарілок (до 8 на кожний дистилят), застосовують відпарні секції; поряд з одноколонними широко застосовують двоколонні схеми (двократного випаровування за дистилятом) перегонки (рис.23 а, б).



а б

Рисунок 23 - Схеми одноколонної (а) і двоколонної (б) перегонки мазуту за масляним варіантом:

I - мазут; *II*, *III* і *IV* - відповідно малов'язкий, средньов'язкий і високов'язкий дистиляти; *V* - гудрон; *VI* - водяна пара; *VII* - неконденсовані гази і водяна пара; *VIII* - легкий вакуумний газойль

Необхідно зазначити, що одноколонні ВТМ переважають двоколонні за капітальними та експлуатаційними витратами, але поступаються за чіткістю погоноподілу (налягання температур кипіння між суміжними дистилятами досягає 70-130 °С). В той же час бажане підвищення чіткості ректифікації шляхом збільшення числа тарілок не досягається внаслідок зниження при цьому глибини вакууму в секції живлення колони.

Під час роботи установки ВТМ за схемою, зображеною на рис.23 а, тиск у секції живлення колони підтримується близько 13-33 кПа при тиску вгорі 6-10 кПа та температурі нагрівання мазуту не вище 420 °С. У низ колони подається 5-10% водяної пари (на гудрон). Під час роботи ВТМ за схемою, показаною на рис.23 б, не обов'язково мати в другій колоні глибокий вакуум, більший ефект розділення в ній досягається збільшенням загального числа тарілок. Температура нагрівання мазуту на вході в першу колону 400-420 °С та широкої масляної фракції в другому ступені вакуумної перегонки — 350-360 °С.

Питання для самоперевірки

1. Чим викликана та у чому полягає необхідність промислової підготовки нафти до переробки?

2. Вкажіть норми показників ступеня підготовки нафти.

3. Які існують системи збору нафти на нафтопромислах та способи транспортування нафти і газу з них до технологічних установок НПЗ і ГПЗ?

4. Що таке емульсія? Чим відрізняються гідрофільний та гідрофобний типи нафтових емульсій?

5. З якою метою у сиру нафту вводять деемульгатори? Які вимоги повинні задовольняти сучасні деемульгатори, що застосовуються на установках зневоднювання та знесолення нафти?

6. Наведіть схему промислової електрознесолювальної установки нафти. Розкажіть, які бувають, як улаштовані та працюють електродегідратори.

7. З якою метою здійснюють стабілізацію нафти на промислах? Наведіть та поясніть схему двоколонної установки стабілізації нафти.

8. Що таке перегонка (дистиляція)? Поясніть способи проведення процесів простої перегонки (з поступовим, однократним та багаторазовим випаровуванням) та складної перегонки (з дефлегмацією та з ректифікацією).

9. Яким чином під час перегонки уникають деструкції нафти, обумовленої низькою термічною стабільністю її фракцій?

10. Які саме фракції отримують внаслідок глибокої перегонки нафти після атмосферної перегонки та подальшої перегонки під вакуумом? Вкажіть інтервали температур їх википання.

11. Які існують варіанти переробки нафти та установки перегонки нафти залежно від напрямку використання та призначення отриманих фракцій?

12. Обґрунтуйте вибір технологічної схеми та режиму атмосферної перегонки нафти. Наведіть та поясніть принципову схему блоку атмосферної перегонки нафти установки ЕЛЗУ-АВТ, що функціонує за схемою двократного випаровування та двократної ректифікації.

13. Вкажіть призначення, наведіть та поясніть принципову схему блоку стабілізації та вторинної перегонки бензину установки ЕЛЗУ-АВТ з послідовно-паралельною схемою з'єднання колон вторинної перегонки.

14. Вкажіть призначення, наведіть та поясніть принципову схему блоку вакуумної перегонки мазуту однократним випаровуванням установки ЕЛЗУ-АВТ за паливним варіантом.

15. Наведіть та поясніть одноколонну і двоколонну схеми вакуумної перегонки мазуту за масляним варіантом.

Приклади та контрольні завдання

Приклад 3.1. Визначити витрату промивної води при знесоленні нафти до залишкового значення $c''_{вн}=0{,}2$ % (мас.) і солей $c''_{сн}=5\cdot10^{-3}$ кг/м^3. Густина нафти ρ=900 кг/м^3, вміст води в нафті, яка надходить на ЕЛЗУ, $c_{вн}=1$ % (мас.), концентрація солей в пластовій воді $c_{сн}=1$ кг/м^3. Прийнята двоступенева послідовна схема ЕЛЗУ.

Масовий вміст солей у пластовій воді і на виході з ЕЛЗУ

$$c_{св}=\frac{c_{сн}}{10^{-5}\cdot c_{вн}\cdot\rho}=\frac{1}{10^{-5}\cdot1\cdot900}=111\text{ кг/м}^3;$$

$$c''_{св}=\frac{c''_{сн}}{10^{-5}\cdot c''_{вн}\cdot\rho}=\frac{5\cdot10^{-3}}{10^{-5}\cdot0{,}2\cdot900}=2{,}78\text{ кг/м}^3.$$

Розрахункова залежність для визначення витрати промивної води

$$\left(G'_{вн}\right)^2+\left(c_{вн}+c'_{вн}\right)\cdot G'_{в}+c_{вн}\cdot c'_{вн}-c_{сн}\cdot c_{вн}\cdot c'_{вн}/c''_{сн}=0.$$

Ураховуючи, що для двоступеневої послідовної схеми ЕЛЗУ $G'_{вн}=G'_{в}$ і $c'_{вн}$ в граничному випадку дорівнює 0,25% (мас.) [18], зазначене рівняння розв'язуємо як квадратичне:

$$G'_{в}=\frac{-b\pm\sqrt{b^2-4\cdot a\cdot c}}{2\cdot a},$$

де $a=1; b=\left(c_{вн}+c'_{вн}\right)=1+0{,}25=1{,}25;$

$$c=c_{вн}\cdot c'_{вн}-\frac{c_{вн}\cdot c'_{вн}\cdot c_{сн}}{c''_{св}}=1\cdot0{,}25-\frac{1\cdot0{,}25\cdot111}{2{,}78}=-9{,}75,$$

$$G'_{в}=\frac{-1{,}25\pm\sqrt{1{,}25^2-4\cdot1\cdot\left(-9{,}75\right)}}{2\cdot1}=2{,}55\text{ % (мас.) на нафту.}$$

Таким чином, витрата промивної води дорівнює

$$G_{в}=2\cdot G'_{в}=2\cdot2{,}55=5{,}1\text{ % (мас.) на нафту.}$$

Приклад 3.2. Розрахувати процес нагрівання частково відбензиненої нафти з відносною густиною $\rho_4^{20}=0{,}8994$ в трубчастій печі атмосферної секції нафтоперегонної установки. Початкова температура нафти t_n=225°С, кінцева температура нафти $t_к$=350°С. Кількість сировини G=400000 кг/год. Відносна густина мазуту $\rho_{15}^{15}=0{,}9747$, вологовміст W=1,8% (мас.).

Середня температурна поправка відносної густини за формулою (1.4)

$$\gamma=0{,}00138-0{,}00132\cdot\rho_4^{20}=0{,}00138-0{,}00132\cdot0{,}8994=0{,}00065.$$

Відносна густина нафти за залежністю (1.3)

$$\rho_{15}^{15}=\rho_4^{20}+5\gamma=0{,}8994+5\cdot0{,}00065=0{,}9059.$$

Початкова та кінцева ентальпії сировини за формулою (1.23)

$$h_п=\frac{1{,}687t_п+0{,}0017t_п^2}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}}=\frac{1{,}687\cdot225+0{,}0017\cdot225^2}{\sqrt{0{,}9059}}=489{,}22\text{ кДж/кг};$$

$$h_к=\frac{1{,}687t_к+0{,}0017t_к^2}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}}=\frac{1{,}687\cdot350+0{,}0017\cdot350^2}{\sqrt{0{,}9059}}=839{,}15\text{ кДж/кг}.$$

Корисне теплове навантаження трубчастої печі

$$Q_{кор}=\frac{G}{3600}\left(h_к-h_п\right)=\frac{400000}{3600}\cdot\left(839{,}15-489{,}22\right)=38{,}9\text{ МВт}.$$

Температура газів, які виходять з конвективної камери трубчастої печі

$$t_в=t_п+\left(150\div250\right)=225+200=425\text{ °C}.$$

Втрати тепла з газами, які виходять з конвективної камери трубчастої печі (при значенні коефіцієнта надлишку повітря α=1,2), визначаються за даними додатка А, рис. А.5:

$$H_{425}=q_в\approx8{,}5\cdot10^3\text{ кДж/кг}.$$

Нижча теплота згоряння палива

$$Q_н=\left(46123+3169\rho_{15}^{15}-8792\left(\rho_{15}^{15}\right)^2\right)\left(1-0{,}01W\right)=$$

$$=\left(46123+3169\cdot0{,}9747-8792\cdot0{,}9747^2\right)\cdot\left(1-0{,}01\cdot1{,}8\right)=40050\text{ кДж/кг}.$$

Втрати тепла крізь теплоізоляцію печі

$$q_{втр}=0{,}05\cdot Q_н=0{,}05\cdot40050=2002{,}5\text{ кДж/кг}.$$

Коефіцієнт корисної дії печі з урахуванням значення втрат від неповноти згорання палива $q_{несг}$=0 [9]:

$$\eta=\frac{Q_н-\left(q_{втр}+q_в+q_{несг}\right)}{Q_н}=\frac{40050-\left(2002{,}5+8{,}5\cdot10^3\right)}{40050}=0{,}74.$$

Витрата палива

$$B=\frac{Q_{кор}}{\eta\cdot Q_н}=\frac{38{,}9\cdot10^6}{0{,}74\cdot40050}=1{,}31\text{ кг/с}.$$

Елементарний склад палива (за воднем та вуглецем і вологою)

$H_2=(26-15\,\rho_{15}^{15})(1-0{,}01W)=(26-15\cdot0{,}9747)(1-0{,}01\cdot1{,}8)=11{,}18\%$;

$C=100-(H_2+W)=100-(11{,}18+1{,}8)=87{,}02\%$;

$n_C=C/(100M_C)=87{,}2/(100\cdot12)=0{,}0725$ кмоль С/кг палива;

$n_{H_2}=H_2/(100M_{H_2})=11{,}18/(100\cdot2)=0{,}0559$ кмоль H_2/кг палива;

$n_W=W/(100M_W)=1{,}8/(100\cdot18)=0{,}001$ кмоль H_2O/кг палива.

Теоретична витрата повітря

$$l_m=n_C+0{,}5\cdot n_{H_2}=0{,}0725+0{,}5\cdot0{,}0559=0{,}1005\text{ кмоль повітря/кг палива}.$$

Витрата повітря

$$l=\alpha\frac{l_m}{0{,}21}=1{,}2\cdot\frac{0{,}1005}{0{,}21}=0{,}574 \text{ кмоль повітря/кг палива,}$$

або

$$g=l\cdot M_n=0{,}574\cdot 29=16{,}65 \text{ кг повітря/кг палива.}$$

Завдання 3.1. Визначити масовий вміст солей у пластовій воді й на виході з ЕЛЗУ при знесоленні нафти до залишкового значення $c''_{вн}=0{,}15$ % (мас.) і солей $c''_{сп}=8\cdot10^{-3}$ кг/м^3. Густина нафти ρ=850 кг/м^3, вміст води в нафті, яка надходить на ЕЛЗУ, $c_{вн}=2$ % (мас.), концентрація солей в пластовій воді $c_{сп}=0{,}85$ кг/м^3.

Завдання 3.2. Визначити витрату промивної води при знесоленні нафти до залишкового значення $c''_{вн}=0{,}1$ % (мас.) і солей $c''_{сп}=3\cdot10^{-3}$ кг/м^3. Густина нафти ρ=950 кг/м^3, вміст води в нафті, яка надходить на ЕЛЗУ, $c_{вн}=0{,}8$ % (мас.), концентрація солей у пластовій воді $c_{сп}=1{,}2$ кг/м^3. Прийнята двоступенева послідовна схема ЕЛЗУ.

Завдання 3.3. Визначити корисне теплове навантаження трубчастої печі та коефіцієнт корисної дії печі потужністю G=250000 кг/год за сировиною (частково відбензинена нафта з відносною густиною $\rho_{15}^{15}=0{,}91$). Початкова температура нафти t_n=250°С, кінцева температура нафти $t_к$=380°С. Коефіцієнт надлишку повітря α=1,2, нижча теплота згоряння палива $Q_н$=40000 кДж/кг.

Завдання 3.4. Визначити нижчу теплоту згоряння палива – мазуту відносною густиною $\rho_4^{20}=0{,}88$ з вологовмістом W=2% (мас.).

Завдання 3.5. Визначити витрату палива для здійснення процесу нагрівання G=100000 кг/год частково відбензиненої нафти з відносною густиною $\rho_{15}^{15}=0{,}92$. Початкова температура нафти t_n=240°С, кінцева температура нафти $t_к$=370°С. Коефіцієнт корисної дії печі η=0,75. Відносна густина палива (мазуту) $\rho_4^{20}=0{,}9$, вологовміст W=1,5% (мас.).

РОЗДІЛ 4. ВТОРИННА ПЕРЕРОБКА НАФТИ

4.1. Термодеструктивні процеси

Загальні відомості про термічні процеси переробки нафтової сировини

Під термічними процесами мають на увазі процеси хімічних перетворень нафтової сировини — сукупності реакцій крекінгу (розпаду) й ущільнення, які здійснюються термічно, тобто без застосування каталізаторів.

Основні параметри термічних процесів, що впливають на асортимент, матеріальний баланс і якість продуктів, які одержуються — якість сировини, тиск, температура та тривалість термолізу.

У сучасній нафтопереробці застосовуються такі типи термічних процесів [3, 16, 18-21]:

1. Термічний крекінг висококиплячої дистилятної або залишкової сировини при підвищеному тиску (2-4 МПа) і температурі 500-540 °С з одержанням газу і рідинних продуктів. З початку виникнення і до середини XX ст. основним призначенням цього «відомого» у свій час процесу було одержання з важких нафтових залишків додаткової кількості бензинів, що мають, у порівнянні із прямогонними, підвищену детонаційну стійкість, але низьку хімічну стабільність. У зв'язку з впровадженням і розвитком таких більш ефективних каталітичних процесів, як каталітичний крекінг, каталітичний риформінг, алкілування та ін., процес термічного крекінгу залишкової сировини як «бензиновиробний» нині втратив своє промислове значення. Сьогодні термічний крекінг застосовується переважно як процес термопідготовки дистилятних видів сировини для установок коксування та виробництва термогазойлю. Стосовно до важких нафтових залишків промислове значення в сучасній нафтопереробці має лише різновид цього процесу, що одержав назву вісбрекінгу, — процес легкого крекінгу з обмеженою глибиною термолізу, що проводиться при занижених тиску (1,5-3 МПа) і температурі з цільовим призначенням зниження в'язкості котельного палива.

2. Коксування — тривалий процес термолізу важких залишків або ароматизованих висококиплячих дистилятів при невисокому тиску і температурі 470-540 °С. Основне цільове призначення коксування — виробництво нафтових коксів різних марок залежно від якості сировини, що переробляється. Побічні продукти коксування — малоцінний газ, бензини низької якості та газойлі.

3. Піроліз — високотемпературний (750-800 °С) термоліз газоподібної, легкої або середньодистилятної вуглеводневої сировини, проведений за низького тиску і винятково малої тривалості. Основним цільовим призначенням піролізу є виробництво газів, що містять олефіни. Як побічний

продукт при піролізі отримують високоароматизовану рідину широкого фракційного складу зі значним вмістом неграничних вуглеводнів.

4. Процес одержання технічного вуглецю (сажі) — винятково високотемпературний (понад 1200 °С) термоліз важкої високоароматизованої дистилятної сировини, проведений за низького тиску і малої тривалості. Цей процес можна розглядати як твердий піроліз, спрямований не на одержання газів, що містять олефіни, а на виробництво твердого високодисперсного вуглецю — продукту глибокого термічного розкладання вуглеводневої сировини, по суті, на складові елементи.

5. Процес одержання нафтових пеків (пекування) — новий процес термолізу (карбонізації) важкої дистилятної або залишкової сировини, який впроваджується у вітчизняну нафтопереробку і проводиться при зниженому тиску, помірній температурі (360-420 °С) і значній тривалості. Крім цільового продукту (пеку), у процесі отримують гази і гасо-газойлеві фракції.

6. Процес одержання нафтових бітумів — середньотемпературний тривалий процес окисної дегідроконденсації (карбонізації) важких нафтових залишків (гудронів, асфальтитів деасфальтизації), який проводиться при атмосферному тиску і температурі 250-300 °С.

Далі буде розглянуто лише установки термічного крекінгу дистилятної сировини, вісбрекінгу важкої сировини, сповільненого коксування та піролізу нафтової сировини, які мають місце у схемах вторинної переробки НПЗ, розташованих на території України.

Коротка характеристика сировини термодеструктивних процесів

Як сировина термодеструктивних процесів нафтопереробки, крім піролізу, використовуються залишки прямої перегонки (мазути, напівгудрони, гудрони), термічного крекінгу, піролізу (смоли), деасфальтизації (деасфальтизат або асфальтит) і висококиплячі ароматизовані концентрати та газойлі, які одержуються на основі дистилятних продуктів (екстракти масляного виробництва, важкі газойлі каталітичного крекінгу, коксування, дистилятні крекінг-залишки та інші).

У процесах піролізу найкращим видом сировини є парафінові вуглеводні, що дають максимальний вихід олефінів: газоподібні (етан, пропан, бутан і їх суміші) та рідкі (низькооктанові бензини і гасо-газойлеві фракції).

Важкі нафтові залишки (ВНЗ) — це винятково складна багатокомпонентна і полідисперсна за молекулярною масою суміш високомолекулярних вуглеводнів і гетеросполук, що містять, крім вуглецю і водню, сірку, азот, кисень і такі метали, як ванадій, нікель, залізо, молібден та інші. Основними компонентами первинних (нативних) важких нафтових залишків є масла, смоли (мальтени) та асфальтени. У вторинних важких нафтових залишках, що направляють на термодеструктивну переробку, можуть бути, крім перелічених компонентів, карбени та карбоїди.

Установка термічного крекінгу дистилятної сировини

Як вже вище відзначено, процес термічного крекінгу важких нафтових залишків останніми роками у світовій нафтопереробці практично втратив своє «бензиновиробне» значення. Сьогодні цей процес отримав нове призначення — термопідготовка дистилятних видів сировини для установок коксування та виробництва термогазойлю — сировини для подальшого одержання технічного вуглецю (сажі).

Як сировину установки термічного крекінгу дистилятної сировини (ТКДС) переважно використовують ароматизовані висококиплячі дистиляти: важкі газойлі каталітичного крекінгу, важку смолу піролізу та екстракти селективного очищення масел. При термічному крекінгу дистилятної сировини за рахунок переважного перебігу реакцій дегідроконденсації аренів, що утворюються під час крекінгу парафіно-нафтенових вуглеводнів, а також утримуються у вихідній сировині, відбувається подальша ароматизація сировини.

Основними цільовими продуктами термічного крекінгу дистилятної сировини є термогазойль (фракція 200-480 °С) і дистилятний крекінг-залишок, що є сировиною установок уповільненого коксування з метою одержання високоякісного коксу, наприклад голчастої структури. У процесі одержують також газ і бензинову фракцію. Найбільш важливими показниками якості термогазойлю є індекс кореляції, вміст сірки, коксівність, фракційний склад, в'язкість і температура застигання. Вихід сажі та її дисперсність залежать насамперед від індексу кореляції термогазойлю. Тому споживачі сажової сировини ставлять підвищені вимоги до її ароматизованості та густини. У термогазойлі обмежуються коксівність, зольність і вміст смолисто-асфальтенових речовин. Крім термічної ароматизації, індекс кореляції термогазойлю можна значно підвищити шляхом вакуумної перегонки продукту термічного крекінгу дистилятної сировини. При цьому одночасно з підвищенням якості термогазойлю відбувається збільшення його виходу майже вдвічі. У зв'язку з цим на кількох НПЗ колишнього СРСР установки ТКДС були дообладнані вакуумною колоною.

За технологічним оформленням установки ТКДС практично не відрізняються від своїх попередників — установок двопічного крекінгу нафтових залишків бензинового профілю. Це пояснюється тим, що у зв'язку з втратою «бензиновиробного» призначення крекінг-установок з'явилася можливість для використання їх без істотної реконструкції за новим призначенням, перейнявши при цьому суттєвий досвід багаторічної експлуатації таких нелегких у керуванні процесів. Причому перехід на дистилятну сировину, яка вигідно відрізняється від залишкової меншою схильністю до закоксовування, значно полегшує експлуатацію установок ТКДС.

Ще в ранній період створення крекінг-процесів було встановлено, що при однократному крекінгу не вдається досягти необхідної глибини термолізу важкої сировини через небезпеку закоксовування змійовиків печі та

виносних реакційних апаратів. Суттєвим досягненням в удосконаленні їх технології було розроблення двопічних систем термічного крекінгу, у яких в одній з печей проводять м'який крекінг вихідної сировини, що легко розщеплюється, а в другій — твердий крекінг більш термостійких середніх фракцій термолізу. На сучасних установках ТКДС збережено принцип дворазового селективного крекінгу вихідної сировини та середніх фракцій крекінгу, які рециркулюють, що дозволяє досягти необхідної глибини ароматизації термогазойлю.

Принципова технологічна схема установки термічного крекінгу дистилятної сировини для виробництва вакуумного термогазойлю наведена на рис.24.

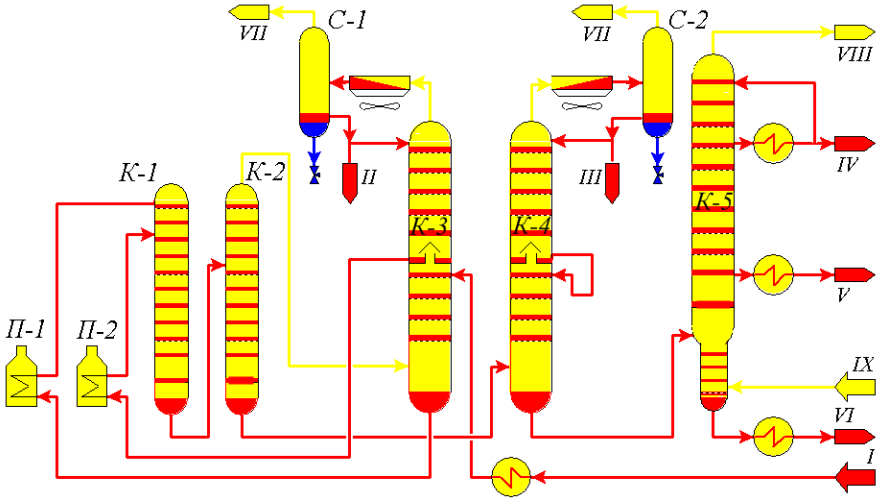


Рисунок 24 - Принципова технологічна схема установки термічного крекінгу дистилятної сировини (ТКДС):

I - сировина; *II* - бензин на стабілізацію; *III* - важкий бензин з *К-4*; *IV* - вакуумний відгін; *V* - термогазойль; *VI* - крекінг-залишок; *VII* - гази на газофракціонувальну установку (ГФУ); *VIII* - гази та водяна пара до вакуум-системи; *IX* - водяна пара

Установка складається з таких секцій: реакторне відділення, що включає печі крекінгу важкої (*П-1*) і легкої сировини (*П-2*) та виносну реакційну колону (*К-1*); відділення розділення продуктів крекінгу, яке включає випарники високого (*К-2*) і низького (*К-4*) тиску для відділення крекінг-залишку, комбіновану ректифікаційну колону високого тиску (*К-3*), вакуумну колону (*К-5*) для відбору вакуумного термогазойля і важкого крекінг-залишку та газосепараторів (*С-1* і *С-2*) для відділення газу від нестабільного бензину.

Вихідну сировину після нагрівання в теплообмінниках подають у нижню секцію колони *К-3*. Комбінована ректифікаційна колона високого тиску *К-3* розділена на дві секції напівглухою тарілкою, яка дозволяє перейти у верхню

секцію тільки парам. Продукти конденсації парів крекінгу у верхній секції накопичуються в акумуляторі (кишені) усередині колони. Потоки важкої і легкої сировини, що відбираються відповідно з низу та з акумулятора *К-3*, подають у змійовики трубчастих печей *П-1* і *П-2*, де нагрівають до температури відповідно 500 і 550 °С і далі направляють для поглиблення крекінгу до виносної реакційної камери *К-1*. Продукти крекінгу потім подають у випарник високого тиску *К-2*, крекінг-залишок і термогазойль через редукційний клапан — у випарник низького тиску *К-4*, а гази і пари бензино-гасових фракцій — у колону *К-3*. Гази та пари бензинової фракції, що відходять з верху *К-3* і *К-4,* охолоджують у конденсаторі-холодильнику і подають у газосепаратори *С-1* і *С-2*. Гази направляють на розділення на газофракціонуючу установку (ГФУ), а балансову кількість бензинів — на стабілізацію. Крекінг-залишок, відведений з низу *К-4*, піддають вакуумній розгонці в колоні *К-5* на вакуумний термогазойль і вакуум-відігнаний дистилятний крекінг-залишок.

Установки вісбрекінгу важкої сировини

Найбільш поширений спосіб поглиблення переробки нафти — це вакуумна перегонка мазуту й роздільна переробка вакуумного газойлю (каталітичним і гідрокрекінгом) та гудрону. Гудрон, який отримується, зокрема, в процесі глибоковакуумної перегонки, не може бути безпосередньо використаний як котельне паливо внаслідок високої в'язкості. Для одержання товарного котельного палива з таких гудронів без їх переробки потрібна велика витрата дистилятних розріджувачів, що зводить практично на нуль досягнуте вакуумною перегонкою поглиблення переробки нафти. Найбільш простий спосіб неглибокої переробки гудронів це вісбрекінг з метою зниження в'язкості, що зменшує витрату розріджувача на 20-25% (мас.), а також відповідно загальну кількість котельного палива. Зазвичай сировиною для вісбрекінгу є гудрон, але можлива і переробка важкої нафти, мазуту, навіть асфальтів процесів деасфальтизації. Вісбрекінг проводять при менш жорстких умовах, ніж термокрекінг, унаслідок того, що, по-перше, переробляють більш важку сировину, яка легше розщеплюється; по-друге, припустима глибина крекінгу обмежується початком коксоутворення (температура 440-500 °С, тиск 1,4-3,5 МПа).

Останніми роками в розвитку вісбрекінгу в нашій країні та за кордоном визначилися два основні напрямки:

1. «Пічний» (або вісбрекінг у печі з сокінг-секцією), у якому висока температура (480-500 °С) поєднується з коротким часом перебування (1,5-2 хв).

2. Вісбрекінг із виносною реакційною камерою, який, у свою чергу, може розрізнятися за способом подачі сировини в реактор на вісбрекінг із висхідним потоком та вниз спадаючим потоком.

У вісбрекінгу другого типу необхідний ступінь конверсії досягається при більш м'якому температурному режимі (430-450 °С) і тривалому часі перебування (10-15 хв). Низькотемпературний вісбрекінг із реакційною

камерою більш економічний, тому що при одному й тому самому ступені конверсії теплове навантаження на піч нижче. Однак при «пічному» крекінгу виходить більш стабільний крекінг-залишок з меншим виходом газу і бензину, але зате з підвищеним виходом газойлевих фракцій. Останніми роками спостерігається стійка тенденція обважнення сировини вісбрекінгу у зв'язку з підвищенням глибини відбору дистилятних фракцій і залученням у переробку залишків більш важкої нафти з високим вмістом асфальто-смолистих речовин підвищеної в'язкості та коксівності, що суттєво ускладнює їх переробку. Вітчизняні установки вісбрекінгу, які зараз експлуатуються, дещо відрізняються між собою, оскільки були побудовані або за типовим проектом, або шляхом реконструкції установок АТ та термічного крекінгу. Різняться вони за кількістю та типом печей, колон, наявністю або відсутністю виносної реакційної камери (рис.25).

Рисунок 25 - Установка вісбрекінгу (ВАТ «Лукойл - Одеський НПЗ»)

Принципова технологічна схема типової установки пічного вісбрекінгу гудрону наведена на рис.26. Залишкову сировину (гудрон) прокачують через теплообмінники, де нагрівають до температури 300 °С за рахунок тепла продуктів, що відходять, та направляють у нагрівально-реакційні змійовики паралельно працюючим печам. Продукти вісбрекінгу відводять з печей при температурі 500 °С та охолоджують подачею квенчінгу (вісбрекінг залишку) до температури 430 °С та направляють у нижню секцію ректифікаційної колони *К-1*. З верху цієї колони відводять парогазову суміш, яку після охолодження і конденсації в конденсаторах-холодильниках подають у газосепаратор *С-1*, де розділяють на газ, воду і бензинову фракцію. Частину бензину використовують для зрошення верху *К-1*, а балансову кількість направляють на стабілізацію. З акумулятора *К-1* через відпарну колону *К-2* виводять фракцію легкого газойлю (200-350 °С) і після охолодження в холодильниках направляють на змішування з вісбрекінг-залишком або

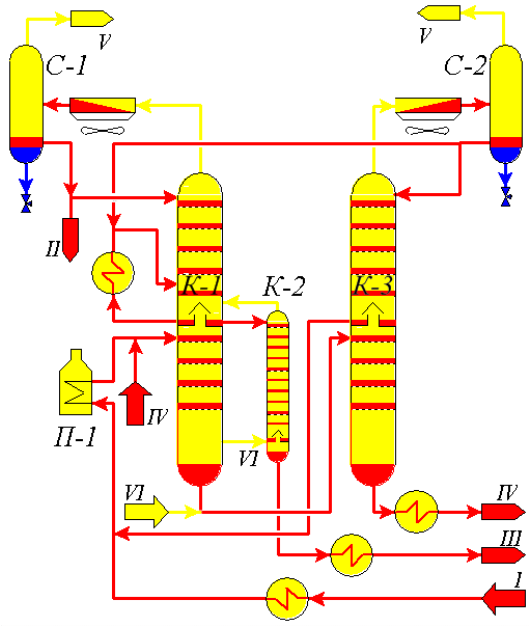


Рисунок 26 - Принципова технологічна схема установки вісбрекінгу гудрону:
I - сировина; *II* - бензин на стабілізацію;
III - гасо-газойлева фракція; *IV* - вісбрекінг-залишок;
V - гази на ГФУ; *VI* - водяна пара

виводять з установки. Частину легкого газойлю використовують для створення проміжного циркуляційного зрошення колони *К-1*. Кубова рідина з *К-1* надходить самопливом у колону *К-3*. За рахунок зниження тиску з 0,4 до 0,1-0,05 МПа та подачі водяної пари до перетоку з *К-1* у *К-3* відбувається відпарення легких фракцій. Парогазова суміш, відведена з верху *К-3*, після охолодження та конденсації надходить у газосепаратор *С-2*. Гази з нього направляють до форсунок печей, а легку флегму повертають у колону *К-1*. З акумулятора *К-3* відводять важку флегму, яку змішують з початковим гудроном, який направляється в печі. Залишок вісбрекінгу з низу *К-3* після охолодження в тепло-обмінниках і холодильниках відводять з установки.

На кількох НПЗ шляхом реконструкції установок термічного крекінгу розроблена та освоєна технологія комбінованого процесу вісбрекінгу гудрону та вакуумної перегонки крекінг-залишку на легкий і важкий вакуумні газойлі та важкий вісбрекінг-залишок. Цільовим продуктом процесу є важкий вакуумний газойль, який має високу густину (940-990 кг/м^3), містить 20-40% поліциклічних вуглеводнів, та може використовуватися як сировина для одержання високоіндексного термогазойлю або електродного коксу, а також як сировина процесів каталітичного або гідрокрекінгу і термокрекінгу як без, так і з попереднім гідроочищенням. Легкий вакуумний газойль використовується переважно як розріджувач важкого гудрону. У важкому вісбрекінг-залишку концентровані поліциклічні ароматичні вуглеводні, смоли та асфальтени. Для підвищення ступеня ароматизації газойлевих фракцій і скорочення виходу залишку процес вісбрекінгу доцільно проводити при максимально можливій високій температурі та скороченому часі перебування. Комбінування вісбрекінгу з вакуумною перегонкою дозволяє підвищити глибину переробки нафти без застосування вторинних каталітичних процесів, скоротити вихід залишку на 35-40%.

Установки сповільненого коксування

Серед термічних процесів найбільше поширення в нашій країні та за кордоном одержав процес уповільненого коксування, який дозволяє переробляти різноманітні види твердих нафтових залишків з виробництвом продуктів, що знаходять досить кваліфіковане застосування в різних галузях народного господарства. Існують також інші різновиди процесів коксування твердих нафтових залишків: періодичне коксування в кубах і коксування у псевдозрідженому шарі порошкоподібного коксу. Останні знайшли обмежене застосування. Тут розглядаються тільки установки сповільненого коксування.

Основне цільове призначення установок сповільненого коксування — виробництво великокускового нафтового коксу. Найбільш масовими споживачами нафтового коксу у світі й у нашій країні є виробництва анодної маси та обпалених анодів для алюмінієвої промисловості й графітованих електродів для електросталеплавлення. Широке застосування знаходить нафтовий кокс під час виготовлення конструкційних матеріалів, у виробництві кольорових металів, кремнію, абразивних (карбідних) матеріалів, у хімічній і електротехнічній промисловості, космонавтиці, ядерній енергетиці та інших. Крім коксу на установках сповільненого коксування одержують гази, бензинову фракцію і коксові (газойлеві) дистиляти. Гази коксування використовують як технологічне паливо або направляють на ГФУ для вилучення пропан-бутанової фракції, яка є коштовною сировиною для нафтохімічного синтезу. Отримувані в процесі коксування бензинові фракції характеризуються невисокими октановими числами і низькою хімічною стабільністю, підвищеним вмістом сірки (до 0,5% (мас.)). Тому для них необхідне додаткове гідрогенізаційне та каталітичне облагороджування. Коксові дистиляти можуть бути використані без або після гідрооблагородження як компоненти дизельного, газотурбінного та суднового палив, як сировина каталітичного або гідрокрекінгу, для виробництва малозольного електродного коксу, термогазойлю і т.д. Процес уповільненого коксування був протягом XX століття та залишається й у цей час одним зі способів поглиблення переробки нафти, що обумовлюється як великою потребою в коксі, так і відсутністю дешевих каталітичних методів переробки важких нафтових залишків через високий вміст у них металів каталізаторів.

Сировиною установок коксування є залишки перегонки нафти (мазути, гудрони), виробництва масел (асфальти, екстракти), термокаталітичних процесів (крекінг-залишки, важка смола піролізу, важкий газойль каталітичного крекінгу та інші). Крім того, за кордоном використовують кам'яновугільні пеки, сланцеву смолу, важкі нафти з бітумінозних пісків та інші. Основними показниками якості сировини є густина, коксівність за Конрадсоном, вміст сірки та металів і груповий хімічний склад. Коксівність сировини визначає насамперед вихід коксу, який практично лінійно змінюється залежно від цього показника. При уповільненому коксуванні залишкової сировини вихід коксу становить 1,5-1,6 від коксівності сировини.

Залежно від призначення до нафтових коксів ставлять різні вимоги. Основними показниками якості коксів є вміст сірки, золи, гранулометричний склад, пористість, дійсна густина, механічна міцність, мікроструктура та інші.

Назва «уповільнене» у процесі коксування пов'язана з особливими умовами роботи реакційних змійовиків трубчастих печей і реакторів (камер) коксування. Сировину необхідно попередньо нагріти у печі до високої температури (470-510 °С), а потім подати до ізольованих зовні коксових камер, що не обігріваються, в яких коксування відбувається за рахунок тепла, що надходить із сировиною. Оскільки сировина – це важкий залишок, багатий на смоли та асфальтени (тобто коксогенні компоненти), є суттєва небезпека, що при такій високій температурі вона закоксується в змійовиках самої печі. Тому для забезпечення нормальної роботи реакційної печі процес коксування повинен бути «затриманий» доти, поки сировина, нагрівшись до необхідної температури, не потрапить у коксові камери. Це досягається завдяки забезпеченню невеликої тривалості нагрівання сировини в печі (за рахунок високої питомої теплонапруженості радіантних труб), високої швидкості руху по трубах печі, спеціальної її конструкції, подачі турбулізатора і т.д. Крім того, небезпека закоксовування реакційної апаратури залежить і від якості вихідної сировини, насамперед від його агрегативної стійкості. Так, важка сировина, збагачена асфальтенами, але з низьким вмістом поліциклічних ароматичних вуглеводнів, характеризується низькою агрегативною стійкістю, і вона швидко розшаровується у змійовиках печі, що є причиною коксовідкладень та прогару труб. Для підвищення агрегативної стійкості на сучасних установках сповільненого коксування до сировини додають такі ароматизовані концентрати, як екстракти масляного виробництва, важкі газойлі каталітичного крекінгу, важку смолу піролізу. Процес уповільненого коксування є безперервним за подачею сировини на коксування та за виходом газоподібних і дистилятних продуктів, але періодичним за вивантаженням коксу з камер.

Установки сповільненого коксування містять у собі два відділення:

- нагрівально-реакційно-фракціонуюче, де здійснюється власне технологічний процес коксування сировини і фракціонування його продуктів;
- відділення механічної обробки коксу, де здійснюється його вивантаження, сортування та транспортування.

Залежно від продуктивності установки сповільненого коксування відрізняються кількістю та розмірами коксових камер, кількістю та потужністю нагрівальних печей (рис.27). На установках першого покоління прийняті печі шатрового типу та дві (три) камери коксування (діаметр 4,6 м, висота 27 м), що працюють по черзі за одноблоковим варіантом. Установки сповільненого коксування наступних поколінь переважно є двоблоковими чотирикамерними, що працюють попарно. На сучасних модернізованих установках сповільненого коксування використовуються печі об'ємно-настильного та вертикально-факельного полум’я і коксові камери більших

розмірів (діаметр 5,5-7,0 м, висота 27-30 м). Вони забезпечують високий ступінь механізації та автоматизації процесу.

За технологічним оформленням установки сповільненого коксування усіх типів відрізняються між собою несуттєво і переважно працюють за такою типовою схемою: первинна сировина → нагрівання у конвекційній секції печі → нагрівання у нижній секції ректифікаційної колони теплом продуктів коксування → нагрівання вторинної сировини в радіантній секції печі → коксові камери → фракціонування.

Рисунок 27 - Установка сповільненого коксування на Херсонському НПЗ (НК «Альянс»)

Принципова технологічна схема нагрівально-реакційно-фракціонуючої секції двоблокової установки сповільненого коксування подана на рис.28. Сировину (гудрон, крекінг-залишок або їх суміш) нагрівають у теплообмінниках і конвекційних змійовиках печі та направляють на верхню каскадну тарілку колони *К-1*. Частину сировини подають на нижню каскадну тарілку для регулювання коефіцієнта рисайклу, а під нижню каскадну тарілку цієї колони подають гарячі гази і пари продуктів коксування з коксових камер. У результаті контакту сировини з висхідним потоком газів і парів продуктів коксування сировина нагрівається (до температури 390-405 °С), при цьому низькокиплячі її фракції випаровуються, а важкі фракції парів конденсуються і змішуються із сировиною, утворюючи так звану вторинну сировину. Вторинну сировину з низу колони *К-1* відкачують пічним насосом і направляють у реакційні змійовики печей, розташовані в радіантній їх частині. У печах вторинна сировина нагрівається до 490-510 °С і надходить через чотириходові крани двома паралельними потоками у дві працюючі камери. Дві інші камери в цей час перебувають у циклі підготовки. Входячи в низ камер, гаряча сировина поступово заповнює їх. Унаслідок того, що об'єм камер великий, час перебування сировини в них також тривалий, там і відбувається крекінг сировини. Пари продуктів коксування безупинно надходять з камер у колону *К-1*, а обважений залишок затримується в камері. Рідкий залишок поступово перетворюється в кокс.

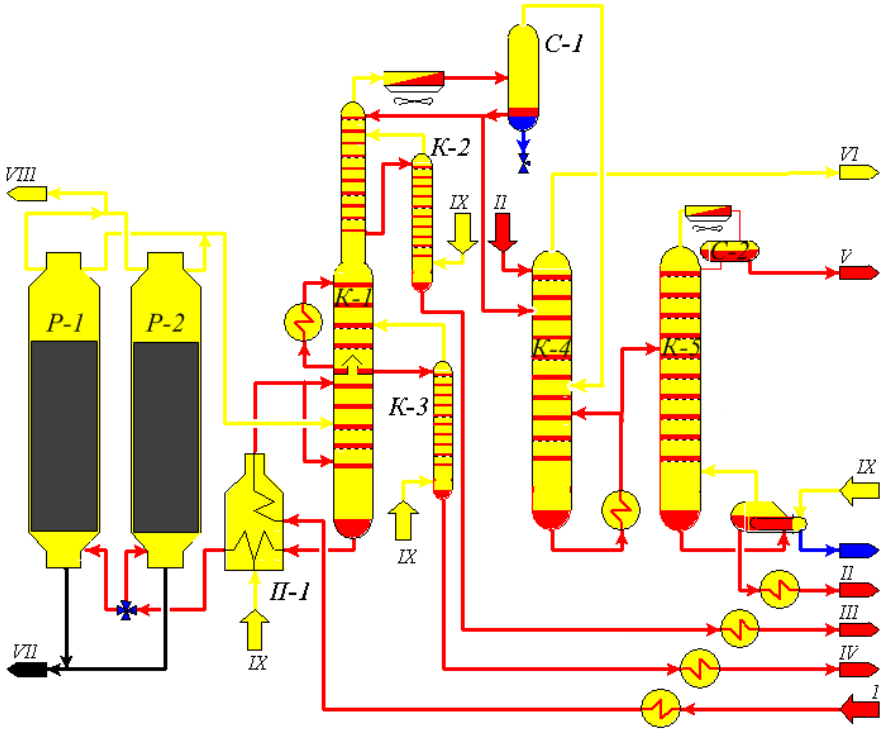


Рисунок 28 - Принципова технологічна схема
двоблокової установки сповільненого коксування:
I - сировина; *II* - стабільний бензин; *III* - легкий газойль; *IV* - важкий газойль; *V* - головка стабілізації; *VI* - сухий газ; *VII* - кокс; *VIII* - пари відпарювання камер; *IX* - водяна пара

Фракціонуюча частина установки сповільненого коксування містить основну ректифікаційну колону *К-1*, відпарні колони *К-2* і *К-3*, фракціонучий абсорбер *К-4* для деетанізації газів коксування та колону стабілізації бензину *К-5*. Колону *К-1* розділяють напівглухою тарілкою на дві частини: нижню (є ніби конденсатором змішання, а не відгінною секцією колони) і верхню (виконує функцію концентраційної секції ректифікаційних колон). У верхній частині *К-1* здійснюють розділення продуктів коксування на газ, бензин, легкий і важкий газойлі. У колоні *К-1* температурний режим регулюється верхнім гострим і проміжним циркуляційними зрошеннями. Легкий і важкий газойлі виводять через відпарні колони відповідно *К-2* і *К-3*. Гази і нестабільний бензин із сепаратора *С-1* направляють у фракціонуючий абсорбер *К-4*. У верхню частину *К-4* подають охолоджений стабільний бензин, у нижню частину підводять тепло за допомогою кип'ятильника з паровим простором. З верху *К-4* виводять сухий газ, а знизу — насичений

нестабільний бензин, який направляють на стабілізацію в колону *К-5*, де від нього відганяють головку (пропан-бутанова фракція). Стабільний бензин охолоджують, очищають від сірчистих сполук лужним промиванням і виводять з установки.

Коксові камери працюють за циклічним графіком. У них послідовно чергуються цикли: коксування, охолодження коксу, вивантаження його та розігрівання камер. Коли камера заповниться приблизно на 70-80% по висоті, потік сировини за допомогою перемикаючих кранів переводять в іншу камеру. Заповнену коксом камеру продувають водяною парою для видалення рідких продуктів і нафтових парів. Видалені продукти надходять спочатку в колону *К*-1. Після того як температура коксу знизиться до 400-405 °С, потік парів відключають від колони і направляють у скрубер. Водяною парою кокс охолоджують до 200 °С, після чого в камеру подають воду. Після охолодження кокс із камер вивантажують. Для цієї операції застосовують гідравлічний метод. Шари коксу руйнують струменем води тиском 10-15 МПа. Над кожною камерою встановлюють бурові вишки висотою 40 м, призначені для підвішування бурового обладнання. На вишці закріплюють гідродолото, за допомогою якого в шарі коксу пробурюють центральний отвір. Потім гідродолото замінюють гідрорізаком, оснащеним соплами, з яких подають сильні струмені води спрямовані до стінок камери. Гідрорізак пересувається по камері, повністю видаляючи зі стінок кокс. Далі кокс надходить у відділення внутрішньоустановочної обробки і транспортування, де здійснюється подрібнення, сортування на три фракції і транспортування в склади. Коксову камеру, з якої вивантажено кокс, спресовують і прогрівають спочатку гострою водяною парою, потім гарячими парами продуктів коксування з працюючої камери до температури 360-370 °С і після цього перемикають у робочий цикл коксування. Підготовчі операції установок сповільненого коксування займають 24-34 год. На відміну від безперервних нафтохімічних процесів у реакційних камерах установок сповільненого коксування хімічні перетворення здійснюються в нестаціонарному режимі з періодичними коливаннями параметрів процесу, насамперед температури і часу. Тривалість термолізу в рідинній фазі змінюється від максимального значення з початку заповнення камери до мінімального у момент перемикання на підготовчий цикл. На характер зміни температурного режиму по висоті і перетину камери впливає ендотермічність сумарного процесу термолізу, а також величина втрат тепла в навколишнє середовище. Ця обставина обумовлює мінливість якості продуктів коксування з часом, у тому числі коксу по висоті камери. Так, верхній шар коксу характеризується високою пористістю, низькою механічною міцністю і високим вмістом летких речовин (тобто кокс недококсований). Установлено, що найбільш міцний кокс із низьким вмістом летких речовин знаходиться в середині по висоті й перерізу камери.

У модернізованих багатотоннажних установках сповільненого коксування для створення умов, що гарантують одержання стабільного за якістю електродного коксу, передбачено підведення додаткового тепла в коксові

камери у вигляді парів важкого газойлю коксування. Для цієї мети частину важкого газойлю, що відбирається з акумулятора *К-1*, після нагрівання в спеціальних змійовиках печі до температури 520 °С подають у камери разом із вторинною сировиною. Подача перегрітого важкого газойлю в камери триває також після припинення подачі сировини протягом 6 годин.

З метою інтенсифікації електросталеплавильних процесів останніми роками широко застосовують високоякісні графітовані електроди, які працюють при високих питомих навантаженнях по струму. Одержати такі електроди можна лише на основі спеціального малозольного і малосірчистого, так званого голчастого коксу. Тільки голчастий кокс може забезпечити такі необхідні властивості спеціальних електродів, як низький коефіцієнт термічного розширення і висока електропровідність. Голчастий кокс за своїми властивостями суттєво відрізняється від рядового електродного яскраво вираженою анізотропією волокон, низьким вмістом гетеродомішок, високою питомою густиною і гарною графітованістю.

Традиційною сировиною для виробництва голчастого коксу є малосірчисті ароматизовані дистилятні залишки термічного крекінгу, газойлей каталітичного крекінгу, екстрактів масляного виробництва, важкої смоли піролізу вуглеводнів, а також кам'яновугільної смоли. Апаратурне оформлення установки коксування для одержання голчастого коксу таке саме, як на звичайних установках сповільненого коксування. Температурний режим коксування під час виробництва голчастого коксу приблизно такий самий, як при одержанні рядового коксу, тільки дещо вищі кратність рециркуляції і тиск у реакторах. Гартування голчастого коксу, у порівнянні з рядовим, проводиться при більш високих температурах (1400-1500 °С). Виробництво голчастого коксу вимагає обов'язкової наявності на НПЗ установки термічного крекінгу дистилятної сировини та установки сповільненого коксування. Наявні на заводі ароматизовані залишки пропускають через термічний крекінг під підвищеним тиском (6-8 МПа) з метою подальшої ароматизації та підвищення коксівності залишку. Далі дистилятний крекінг-залишок направляють на установку сповільненого коксування. З сірчистих гудронів дистилятний крекінг-залишок для виробництва голчастого коксу можна одержати шляхом термічного крекірування гудрону, вакуумної перегонки крекінг-залишку з подальшим гідроочищенням важкого крекінгового вакуумного газойлю. Для цього можна використовувати також процес деасфальтизації залишків. Отриманий деасфальтизат далі подають на гідроочищення і термічний крекінг дистилятної сировини.

Установки піролізу нафтової сировини

Процеси піролізу одержали в сучасній світовій нафтохімії винятково велике поширення. Призначенням процесів піролізу є виробництво нижчих олефінів, переважно етилену, які є цінною сировиною для синтезу найважливіших нафтохімічних продуктів.

Процес піролізу залежно від цільового призначення може бути спрямований на максимальний вихід етилену (етиленові установки),

пропілену або бутиленів і бутадієну. Поряд з газом у процесі утворюється деяка кількість рідкого продукту, що містить значні кількості моноциклічних (бензол, толуол, ксилоли) і поліциклічних (нафталін, антрацен) ароматичних вуглеводнів. Етилен, який одержується у результаті піролізу використовується для виробництва оксиду етилену, етилового спирту, полімерів (поліетилену), стиролу, пластмас. Пропілен є вихідним мономером для виробництва поліпропілену, акрилонітрилу і бутадієну. Основні напрямки використання рідких продуктів піролізу — одержання бензолу та інших ароматичних вуглеводнів, нафтополімерних смол як компонента автобензинів, котлових палив, сировини для виробництва технічного вуглецю, пеків, високоякісних коксів. Сировиною в процесах піролізу є газоподібні та рідкі вуглеводні: гази, легкі бензинові фракції, газоконденсати, рафінати каталітичного риформінгу та рідше гасо-газойлеві фракції. Від сировини і технологічного режиму піролізу залежать виходи продуктів. Найбільший вихід етилену отримується під час піролізу етану. У міру обважнення сировини вихід етилену знижується і збільшується вихід рідких продуктів — смоли піролізу.

З технологічних параметрів на вихід нижчих олефінів найбільший вплив здійснюють температура, час контакту і парціальний тиск вуглеводнів у реакційній зоні.

Принципова технологічна схема установки піролізу наведена на рис.29.

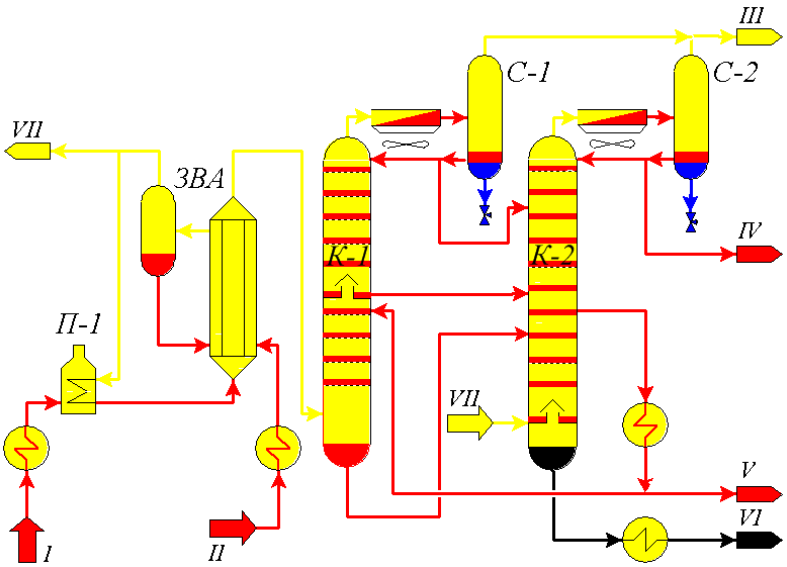


Рисунок 29 - Принципова схема установки піролізу бензину:
I - сировина; *II* - конденсат; *III* - гази піролізу; *IV* - бензинова фракція (н.к. — 150 °С); *V* - легка смола; *VI* - важка смола; *VII* - водяна пара

Рисунок 30 - Блок печей установки піролізу

Сировиною установки є фракція 62-180 °С прямогонного бензину та фракція 62-140 °С бензину-рафінату каталітичного риформінгу. Передбачено також піроліз етану і пропану, які одержуються у процесі і з заводських ГФУ. Бензин після нагрівання в теплообмінниках подається в дев'ять паралельно працюючих трубчастих печей, а етан-пропанова фракція — у десяту піч (рис.30).

На виході з камери конвекції в сировину вводиться водяна пара в кількості 50% (мас.) за бензином та 30% (мас.) за етан-пропаном.

Температура на виході зі змійовиків печей 810-840 °С, тривалість реакції 0,3-0,6 с. Продукти піролізу далі надходять у труби загартовувально-випаровувальних апаратів ЗВА. Охолоджені до 400 °С піропродукти потім направляються в низ промивної колони *К-1*, де при контакті з охолодженим квенчингом (фракцією 150-250 °С) охолоджуються до 180 °С і відмиваються від твердих часток вуглецю. Важкий конденсат із низу *К-1* подається на ректифікацію в колону *К-2*. Гази і пари, які піднімаються з нижньої частини *К-1*, проходять напівглуху тарілку і направляються для ректифікації на верхніх тарілках колони. Конденсат з акумулятора *К-1* подається також у колону *К-2*. Пірогаз із парами легких фракцій піроконденсату, які виходять з верху колони *К-1,* охолоджуються у водяному холодильнику до 30 °С і надходять у газосепаратор *С-1*. Легкий конденсат подається на зрошення верху *К-1* і на ректифікацію в *К-2*. Пірогаз, що відведено з верху *К-1* подається на моноетаноламінове очищення і далі на ГФУ. З колони *К-2* виводяться з установки піробензин (фракція н.к. — 150 °С), легка смола (150-250 °С) і важка смола (вище 250 °С). Частина легкої смоли циркулює як квенчинг через колону *К-1*.

4.2. Термокаталітичні процеси

Каталіз — багатостадійний фізико-хімічний процес вибіркової зміни механізму та швидкості термодинамічно можливих хімічних реакцій речовиною (каталізатором), яка утворює з учасниками реакцій проміжні хімічні сполуки.

Каталітичний крекінг

Процес каталітичного крекінгу є одним із найпоширеніших багатотоннажних процесів поглибленої переробки нафти і значною мірою визначає техніко-економічні показники сучасних і перспективних НПЗ паливного профілю.

Основне цільове призначення каталітичного крекінгу — виробництво з максимально високим виходом (до 50 % і більше) високооктанового бензину і коштовних зріджених газів — сировини для подальших виробництв високооктанових компонентів бензинів, а також сировини для нафтохімічних виробництв. Отриманий у процесі легкий газойль використовується зазвичай як компонент дизельного палива, а важкий газойль із високим вмістом поліциклічних ароматичних вуглеводнів — як сировина для виробництва технічного вуглецю або високоякісного електродного коксу (голчастого).

Як сировину в процесі каталітичного крекінгу протягом багатьох десятиліть традиційно використовували вакуумний дистилят (газойль) широкого фракційного складу (350-500 °С). У багатьох випадках у сировину крекінгу заволікаються газойлеві фракції термодеструктивних процесів, гідрокрекінгу, рафінати процесів деасфальтизації мазутів і гудронів, напівпродукти масляного виробництва та інші. Останніми роками у світовій нафтопереробці спостерігається тенденція до безперервного обважнення сировини. На сучасних закордонних установках перейшли до переробки глибоковакуумних газойлів з температурою кінця кипіння 540-620 °С. На спеціально запроектованих установках каталітичному крекінгу піддають залишкову сировину: мазути і навіть гудрони або їх суміші з дистилятною сировиною без або після попереднього облагороджування гідроочищенням, деасфальтизацією або деметалізацією.

До фракційного складу сировини процесу ставляться такі вимоги:

- практично повна відсутність бензино-лігроїнових фракцій, оскільки в умовах крекінгу вони зазнають незначних перетворень, до того ж нераціонально завантажують реакційний апарат і негативно впливають на октанове число бензину;
- обмежений (до 10 %) вміст фракцій, що википають до 350 °С;
- обмежена температура кінця кипіння (500-620 °С), що обумовлюється концентруванням у висококиплячих фракціях коксогенних компонентів сировини (смол і асфальтенів) та гетероорганічних сполук і металів.

Груповий хімічний склад сировини більш значно впливає на вихід і якість продуктів крекінгу. У більшості вакуумних газойлів, які направляються на каталітичний крекінг, залежно від типу вихідної нафти вміст у них групових компонентів коливається в досить широких межах: парафінових — 15-35%, нафтенових — 20-40% і ароматичних — 15-60%. Найкращим для каталітичного крекінгу за виходом цільових продуктів (бензину та зріджених газів) є сировина з перевагою парафінових і нафтенових вуглеводнів. Поліциклічні ароматичні вуглеводні та смоли сировини в умовах крекінгу дають мало бензину і багато важких фракцій та коксу. Сірчисті і кисневі

сполуки однотипної за хімічним складом сировини не виявляють істотного впливу на матеріальний баланс каталітичного крекінгу, але погіршують якість продуктів. Однак слід зазначити, що зі збільшенням вмісту гетероорганічних сполук у сировині, як правило, одночасно підвищується вміст у ній поліциклічних вуглеводнів і смол.

До компонентів, зворотно дезактивуючих каталізатори крекінгу, відносять поліциклічні ароматичні вуглеводні, смоли, асфальтени та азотисті сполуки сировини. Про зворотно дезактивуючу здатність сировини можна робити висновки побічно за густиною, а кількісно — за значенням коксівності. Як правило, чим вища коксівність сировини, тим більший вихід коксу на каталізаторі. Зазвичай на установках каталітичного крекінгу переважно переробляють типову сировину (вакуумний газойль 350-500 °С) із коксівністю не більш 0,3-0,5% (мас.). Якщо регенератор має запас потужності за масою коксу, що спалюється, то може бути використана сировина з коксівністю до 2-3% (мас.). На спеціальних установках, призначених для крекінгу залишкової сировини, що мають системи відведення тепла з регенератора, припускається коксівність сировини до 5% (мас.). Зворотними отрутами для алюмосилікатних каталізаторів є азотисті основи. Вони міцно адсорбуються на кислотних активних центрах і блокують їх. При однакових основних властивостях більш дезактивуючий вплив на каталізатор здійснюють азотисті сполуки більшої молекулярної маси. Після випалювання коксу активність отруєного азотистими основами каталізатора повністю відновлюється. Каталізатори на основі цеоліту, завдяки молекулярно-ситовим властивостям, отруюються азотом у значно меншому ступені, ніж аморфні алюмосилікатні.

Металоорганічні сполуки, що втримуються переважно у висококиплячих і особливо залишкових фракціях нафти, відносять до незворотно дезактивуючих компонентів сировини крекінгу. Блокуючи активні центри каталізатора, вони негативно впливають не тільки на його активність, але й на селективність. Так, у міру збільшення вмісту нікелю і ванадію, що є дегідруючими металами, у продуктах крекінгу інтенсивно зростає вихід водню і сухих газів, а вихід бензину суттєво знижується.

На установках каталітичного крекінгу, на яких не передбачені спеціальні пристрої вловлювання або пасивації отруйної дії металів, уміст їх у сировині нормується не більш 2 г/т. Для переробки сировини з коксівністю більше 10% (мас.), вмістом металів 10-30 г/т і більше потрібна обов'язкова її попередня підготовка. Підготовка здійснюється з метою зниження вмісту металів і коксогенних компонентів у сировині настільки, щоб її подальша каталітична переробка була б більш економічна, тобто при помірних габаритах регенератора і без надмірної витрати коштовного каталізатора. З процесів облагороджування сировини каталітичного крекінгу в цей час широко застосовується каталітичне гідроочищення переважно вакуумних газойлів і більш важкої сировини з обмеженим вмістом металів. З упроваджених у промисловому масштабі в нафтопереробці методів некаталітичної

підготовки залишкових видів сировини слід зазначити процеси сольвентної і термоадсорбційної деасфальтизації і деметалізації.

Каталізатори сучасних багатотоннажних процесів каталітичного крекінгу, здійснюваних при високих температурах (500-800 °С) у режимі інтенсивного масо- і теплообміну в апаратах з рухомим або псевдозрідженим шаром каталізатора, повинні мати не тільки високі активність, селективність і термостабільність, а й задовольняти підвищені вимоги до них з регенераційних, механічних і деяких інших експлуатаційних властивостей. Промислові каталізатори крекінгу - це складні багатокомпонентні системи, що складаються з матриці (носія), активного компонента (цеоліту), допоміжних активних і неактивних домішок.

Результати каталітичного крекінгу визначаються в цілому такими показниками, як глибина перетворення (конверсії) сировини, вихід цільових продуктів і їх якість.

Під глибиною перетворення сировини прийнято вважати сумарний вихід продуктів, що відрізняються від вихідної сировини фракційним складом. Під час крекінгу традиційної сировини (вакуумного газойлю (фракція 350-500 °С)) такими продуктами є газ, бензин, дизельна фракція (легкий газойль) та кокс. Важкий газойль, що википає в тому самому температурному діапазоні, що й сировина, звичайно приймають як не перетворену частину сировини, хоча він відрізняється від останньої за хімічним складом.

Цільовими продуктами процесу каталітичного крекінгу, як зазначалося вище, є бензин і зріджений газ. Кокс, хоч і фігурує в матеріальному балансі процесу (разом із втратами), але не виводиться з установки і повністю згоряє в регенераторі, забезпечуючи тепловий баланс реакторного блоку.

Необхідні глибина конверсії сировини і якість цільових продуктів каталітичного крекінгу досягаються керуванням технологічним процесом шляхом регулювання його оперативних параметрів.

До нерегульованих параметрів каталітичного крекінгу можна віднести якість сировини, якість каталізатора (наприклад, його індекс активності, що визначається виходом бензину зі стандартної сировини на модельній установці), тип і конструкцію реакційних апаратів, що забезпечують заданий відповідно до проекту технологічний режим і продуктивність за сировиною.

До оперативних (регульованих) параметрів відносять, як правило, ті параметри, які входять у кінетичні рівняння (або математичні моделі) хіміко-технологічних процесів, тобто температура, тривалість контакту і концентрація реактантів. Стосовно до процесу каталітичного крекінгу оперативними параметрами реактора є температура в зоні крекінгу, тривалість контакту сировини з каталізатором, кратність циркуляції каталізатора та коефіцієнт рециркуляції залишку крекінгу. Замість тривалості контакту на практиці часто вживається термін «об'ємна», або «масова швидкість подачі сировини» (відношення кількості сировини, що подається в реактор за одиницю часу, до кількості (об’єму або маси) каталізатора в реакторі). По суті, зворотна функція від об'ємної швидкості подачі сировини

є тривалість контакту, щоправда, фіктивна, оскільки в цих розрахунках не враховується порізність шару каталізатора та іноді температура.

Кратність циркуляції каталізатора — параметр, що застосовується тільки до каталітичних процесів, здійснюваних з циркуляцією каталізатора між реактором і регенератором. Кратність циркуляції каталізатора визначається як відношення кількостей каталізатора до сировини, що подається в реактор за одиницю часу. За кінетичною ознакою кратність циркуляції каталізатора характеризує концентрацію каталізатора в реагуючій системі (чим вища кратність циркуляції каталізатора, тим на більшій реакційній поверхні каталізатора здійснюється гетерогенна каталітична реакція). Слід додати, що величина кратності циркуляції каталізатора впливає і на тепловий баланс реакторного блоку.

Процеси каталітичного крекінгу найчастіше проводять з рециркуляцією газойлевих фракцій з блоку ректифікації продуктів крекінгу на установках раннього покоління із застосуванням аморфних алюмосилікатних каталізаторів, які мають невисоку активність. Рециркуляція продуктів крекінгу здійснювалася з метою збільшення конверсії сировини, а також повернення каталізатора, винесеного з парами продуктів з реактора (каталізаторного шламу). Як рециркулят при цьому використовувалися не тільки важкі, а й легкі газойлі.

Тиск у системі реактор-регенератор підтримується практично постійним для певного типу установок. Підвищення тиску дещо погіршує селективність крекінгу і приводить до зростання газо- та коксоутворення.

Варіювання оперативними параметрами каталітичного крекінгу (температура, тривалість контакту, кратність циркуляції) досить помітно впливає на вихідні показники процесу (матеріальний баланс і якість продуктів). Цей вплив доцільно розглядати насамперед з погляду виходу і якості цільових продуктів (бензину та зріджених газів). Найбільш легко регульованим і значущим параметром каталітичного крекінгу є температура. З підвищенням температури швидкості всіх реакцій крекінгу зростають пропорційно енергіям активації їх за законом Арреніуса, тобто температурним коефіцієнтам реакцій. Слід також зазначити, що в процесі крекінгу одночасно з каталітичними реакціями може спостерігатися перебіг небажаних термічних реакцій (енергія активації яких вища, ніж для каталітичних реакцій). У процесі каталітичного крекінгу варіювання тривалості контакту (або те ж саме, що об'ємної (масової) швидкості подачі сировини) обмежене вузькими межами внаслідок необхідності підтримки, з одного боку, заданої продуктивності за сировиною та, з іншого боку, – необхідної глибини конверсії. Зниження (або збільшення) тривалості контакту сировини з каталізатором можна компенсувати відповідним підвищенням (або зниженням) температури крекінгу, як це часто застосовується в деяких хіміко-технологічних процесах, але в тих, у яких проходить одна проста хімічна реакція. У випадку складного багатостадійного процесу каталітичного крекінгу нафтової сировини через

те, що енергія активації окремих первинних і вторинних реакцій крекінгу відрізняється досить суттєво, ідентичної компенсації впливу тривалості контакту та температури на вихід і якість продуктів не може бути досягнуто, за винятком глибини конверсії сировини. Кратність циркуляції каталізатора впливає на конверсію сировини і вихід продуктів приблизно аналогічно впливу тривалості контакту (зі зростанням кратності циркуляції підвищується глибина конверсії приблизно так само, як при збільшенні часу контакту). Виняток становить вихід коксу на сировину, який зростає пропорційно кратності циркуляції, але при цьому питомий вміст коксу на каталізаторі дещо знижується і відповідно зростає середня активність каталізатора. З вищевикладеного випливає, що при варіюванні оперативними параметрами процесу каталітичного крекінгу вихідні показники крекінгу будуть змінюватися за складними і часто екстремальними залежностями. Це обумовлює необхідність оптимізації технологічних параметрів з метою досягнення максимального виходу цільових продуктів високої якості.

Рисунок 31 - Реакційний блок УКК Лисичанського НПЗ («ТНК-ВР»)

Промислові установки каталітичного крекінгу (УКК) мають однотипну схему за фракціонуванням продуктів крекінгу і відрізняються в основному конструктивним оформленням і принципом реакційного блоку (рис.31). У вітчизняній нафтопереробці експлуатуються установки різних поколінь трьох типів: із циркулюючим кульковим каталізатором; із киплячим шаром мікросферичного каталізатора та з ліфт-реактором. Основний розвиток отримують комбіновані установки каталітичного крекінгу з ліфт-реактором та їх модифікації. До їх складу, крім власне самої установки каталітичного крекінгу, входять блок гідроочищення сировини крекінгу та блок газофракціонування і стабілізації бензину.

Технологічна схема секцій крекінгу та ректифікації установки з ліфт-реактором подана на рис.32. Гідроочищена сировина після підігрівання в теплообмінниках і печі *П* змішують з рециркулятом та водяною парою і вводять у вузол змішування прямоточного ліфт-реактора *Р-1*. Контактуючи з регенерованим гарячим цеолітовим каталізатором, сировина випаровується, зазнає каталізу в ліфт-реакторі і далі надходить у зону форсованого киплячого шару *Р-1*. Продукти реакції відокремлюють від каталізаторного пилу у двоступеневих циклонах і направляють у нижню частину

ректифікаційної колони *К-1* на розділення. Закоксований каталізатор з відпарної зони *Р-1* по похилому каталізаторопроводу подають у зону киплячого шару регенератора *Р-2*, де здійснюють випалювання коксу в режимі повного окиснення оксиду вуглецю в діоксид. Регенерований каталізатор по нижньому похилому каталізаторопроводу далі надходить у вузол змішування ліфт-реактора. Повітря на регенерацію нагнітають повітродувкою. За необхідності його можна нагрівати в топці під тиском.

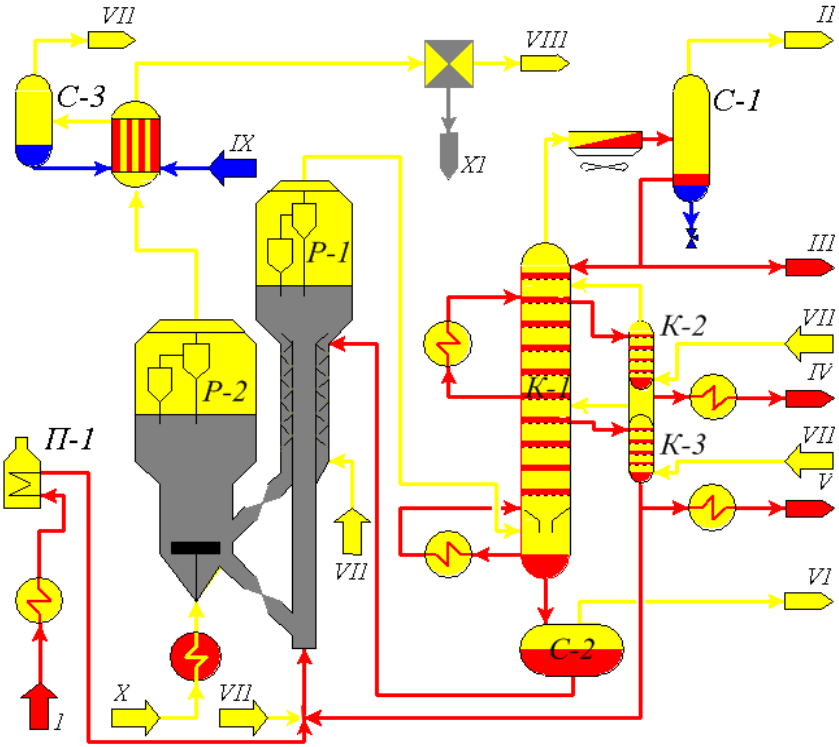


Рисунок 32 - Принципова технологічна схема установки каталітичного крекінгу:
I - гідроочищена сировина; *II* - гази на абсорбційно-газофракціонуючу установку АГФУ; *III* - нестабільний бензин на стабілізацію; *IV* - легкий газойль; *V* - важкий газойль; *VI* - декантат; *VII* - водяна пара; *VIII* - димові гази; *IX* - вода; *X* - повітря; *XI* - каталізаторний пил

Димові гази через внутрішні двоступінчасті циклони направляють на утилізацію теплоти (на електрофільтри та казан-утилізатор). У *К-1* для регулювання температурного режиму передбачені верхнє гостре і проміжні циркуляційні (у середній та нижній частинах) зрошення. Відбір легкого та важкого газойлів здійснюють у відпарних колонах *К-2* і *К-3*. Нижня частина колони є відстійником (скрубером) каталізаторного шламу, який повертають

у відпарну зону *Р-1*. Частину важкого газойлю подають у вузол змішування ліфт-реактора як рециркулят. З верху колони виводять суміш парів бензину, води і газів крекінгу, яку після охолодження та конденсації розділяють у газосепараторі *С-1* на газ та нестабільний бензин, які направляються у блок газофракціонування та стабілізації бензину. Водний конденсат після очищення від сірчистих сполук виводять з установки.

У США, Японії, Китаї, Індонезії, Південній Кореї та країнах Західної Європи впроваджено установки каталітичного крекінгу ліфт-реакторного типу з двоступінчастим регенератором (3-го покоління) для переробки залишкових видів сировини [16, 21]. Загальною характерною рисою цих процесів є наявність у регенераторах холодильників (комбусторів) каталізатора для зняття надлишкового тепла регенерації.

У 1991 р. в США запропоновано технологію нового (4-го покоління) процесу каталітичного крекінгу з ультракоротким часом контакту, так званий мілісекундний крекінг [22]. Вихідну нагріту та диспергована сировину вводять перпендикулярно вниз до спадаючого з регенератора потоку каталізатора; крекінг здійснюють на горизонтальному патрубку невеликої довжини; далі продукти реакції та каталізатор подають у сепаратор з циклонами для швидкого розділення. Каталізатор після відпарювання водяною парою направляють у регенератор з киплячим шаром (одно- або двоступінчастий, залежно від коксівності сировини). Малий час контакту (менше 0,1 с) дозволяє значно зменшити частку небажаних вторинних реакцій. У результаті зростає вихід бензину, фракцій C_3-C_4 та знижується вихід газойлевих фракцій. Капітальні витрати на монтаж реактора приблизно на 20-30% менші завдяки невеликим розмірам та незначній висоті в порівнянні з ліфт-реакторами.

Каталітичний риформінг

Процес каталітичного риформінгу призначений для підвищення детонаційної стійкості бензинів і одержання індивідуальних ароматичних вуглеводнів, головним чином бензолу, толуолу, ксилолів, які є сировиною для нафтохімії. Важливе значення має одержання в процесі дешевого газу з вмістом водню для використання в інших гідрокаталітичних процесах. Значення процесів каталітичного риформінгу в нафтопереробці суттєво зросло в 90-ті роки минулого сторіччя у зв'язку з необхідністю виробництва не етилованого високооктанового автобензину. Бензинові фракції нафти містять 60-70% парафінових, 10% ароматичних та 20-30% п'яти- і шестичленних нафтенових вуглеводнів. Серед парафінових переважають вуглеводні нормальної будови та моно-метилзамісні їх ізомери. Нафтени представлені переважно алкілгомологами циклогексану та циклопентану, а ароматичні — алкілбензолами. Такий склад обумовлює низьке октанове число прямогонного бензину. Крім прямогонних бензинів як сировину каталітичного риформінгу використовують бензини вторинних процесів — коксування та термічного крекінгу після їх глибокого гідрооблагородження, а також гідрокрекінгу. Вихід прямогонних бензинів відносно невеликий

(близько 15-20% від нафти). Крім того, частина бензинів використовується також для інших цілей (сировина піролізу, виробництво водню, одержання розчинників і т.д.). Тому загальний обсяг сировини, що переробляється на установках каталітичного риформінгу, не перевищує, як правило, потенційного вмісту бензинових фракцій у нафті.

Якість сировини риформінгу визначається фракційним і хімічним складом бензину. Фракційний склад сировини обирають залежно від цільового призначення процесу. Якщо процес проводять з метою отримання індивідуальних ароматичних вуглеводнів, то для одержання бензолу, толуолу та ксилолів використовують відповідно вуглеводневі фракції, що містять, C_6 (62-85 °С), C_7 (85-105 °С) та C_8 (105-140 °С). Якщо риформінг проводиться з метою одержання високооктанового бензину, то сировиною зазвичай служить фракція 85-180 °С (що відповідає вуглеводням C_7-C_{10}). Зі збільшенням молярної маси фракції і, отже, її температури кипіння вихід риформату поступово зростає, що особливо помітно при жорстких умовах процесу (495 °С). Тільки під час риформінгу фракцій 120-140 °С і 140-180 °С вихід риформату практично однаковий. Аналогічна залежність від фракційного складу і молекулярної маси фракції спостерігається за виходом ароматичних вуглеводнів і за октановим числом риформату. Відомо, що температура кипіння ароматичних вуглеводнів на 10-15 °С вища, ніж відповідних їм за числом вуглецевих атомів парафінів і нафтенів. Тому, хоча кінцеві фракції бензину ароматизуються легше та глибше, температура кінця кипіння сировини риформінгу повинна бути відповідно нижча. Фракційний склад сировини риформінгу виявляє також істотний вплив на закоксовування каталізатора. Важливе значення у процесах риформінгу має хімічний склад сировини. Як правило, зі збільшенням вмісту суми нафтенових і ароматичних вуглеводнів у сировині вихід риформату та водню зростає.

Оскільки процес риформінгу сильно ендотермічний, його проводять у каскаді трьох-чотирьох реакторів з проміжним підігріванням сировини. У першому по ходу сировини реакторі відбувається в основному сильно ендотермічна реакція дегідрування нафтенів, що проходить із найбільшою швидкістю. В останньому реакторі відбуваються переважно ендотермічні реакції дегідроциклізації та досить інтенсивно екзотермічні реакції гідрокрекінгу парафінів. Тому в першому реакторі спостерігається найбільший (30-50 °С), а в останньому - найменший перепад (градієнт) температур між входом у реактор і виходом з нього. Високий температурний градієнт у головних реакторах риформінгу можна знизити, якщо обмежити глибину реакцій ароматизації, що проходять у них. Це може бути досягнуто при заданому температурному режимі тільки зменшенням часу контакту сировини з каталізатором, тобто об'єму каталізатора в них. Тому на промислових установках риформінгу головний реактор має найменший об'єм каталізатора, а хвостовий — найбільший. Для трireакторного блоку розподіл об'єму каталізатора за ступенями становить від 1:2:4 до 1:3:7 (залежно від хімічного складу сировини та цільового призначення процесу). Оскільки

реакції риформінгу, що складають сумарний процес, мають неоднакові значення енергії активації (найбільше для реакцій гідрокрекінгу і найменше для реакцій ароматизації), то при підвищенні температури більшою мірою прискорюються реакції гідрокрекінгу, ніж реакції ароматизації. Тому зазвичай у каскаді реакторів підтримують режим із підвищенням температури, що дозволяє зменшити роль реакцій гідрокрекінгу в головних реакторах, тим самим підвищити селективність процесу та збільшити вихід реформату при заданій його якості. Температуру на вході в реактори риформінгу встановлюють на початку реакційного циклу на рівні, що забезпечує задану якість риформату (октанове число або концентрація ароматичних вуглеводнів). Як правило, початкова температура лежить у межах 480-500 °С і лише під час роботи в жорстких умовах становить 510 °С. У міру закоксовування та зменшення активності каталізатора температуру на вході в реактори поступово підвищують, підтримуючи стабільну якість каталізату, причому середнє значення швидкості піднімання температури за міжрегенераційний цикл становить 0,5-2,0 °С на місяць. Максимальна температура нагрівання сировини на вході в останній реактор зі стаціонарним шаром каталізатора сягає 535 °С, а в реактори установок з безперервною регенерацією — 543 °С.

Тиск є основним поряд із температурою регульованим параметром, що виявляє істотний вплив на вихід і якість продуктів риформінгу. При інших ідентичних параметрах зі зниженням парціального тиску водню зростає як термодинамічно, так і кінетично можлива глибина ароматизації сировини і, що особливо важливо, підвищується селективність перетворень парафінових вуглеводнів, оскільки зниження тиску сприяє проходженню реакцій ароматизації та гальмує реакції гідрокрекінгу.

Кратність циркуляції газу з вмістом водню, визначається як відношення об’єму циркулюючого газу, який містить водень, наведеного до нормальних умов, до об’єму сировини, яка проходить через реактори за одиницю часу. Враховуючи, що в циркулюючому газі з вмістом водню, концентрація водню змінюється в широких межах (від 65 до 90% (об’ємн.)), а молекулярна маса сировини залежить від фракційного та хімічного складу, доцільно користуватися мольним відношенням водень : сировина (іноді водень : вуглець сировини). Зі збільшенням відношення водень : сировина знижується швидкість дезактивації каталізаторів риформінгу і, отже, подовжується міжрегенераційний цикл. Однак збільшення кратності циркуляції газу, який містить водень, пов'язане зі значними енерговитратами, зростанням гідравлічного опору та розмірів апаратів і трубопроводів. Вибір цього параметра здійснюють з урахуванням стабільності каталізатора, якості сировини та продуктів, жорсткості процесу та заданої тривалості міжрегенераційного циклу.

Об'ємна швидкість подачі сировини впливає на процес риформінгу як параметр, зворотний часу контакту сировини з каталізатором. Відповідно до закономірностей хімічної кінетики зі збільшенням об'ємної швидкості

сировини (тобто зменшенням часу контакту) знижується глибина реакцій ароматизації та ще більш значно знижується глибина реакцій гідрокрекінгу парафінів. При цьому знизиться вихід продуктів гідрокрекінгу — легких вуглеводневих газів і коксу на каталізаторі. Ароматичні вуглеводні будуть утворюватися переважно за рахунок реакцій дегідрування нафтенів, що проходять значно швидше за інші. У результаті підвищення об'ємної швидкості подачі сировини приводить до збільшення виходу риформату, але зі зниженим октановим числом і меншим вмістом ароматичних вуглеводнів, зниження виходу газу з вмістом водню, з більш високою концентрацією водню, підвищення селективності процесу і подовження тривалості міжрегенераційного циклу. З іншого боку, при зниженні об'ємної швидкості сировини знижується продуктивність установок риформінгу за сировиною. Оптимальне значення об'ємної швидкості встановлюють з урахуванням якості сировини риформінгу, жорсткості процесу і стабільності каталізатора.

Перша промислова установка каталітичного риформінгу (УКР) на алюмохроммолібденовому каталізаторі (гідроформінг) створена в 1940 р. Такого типу установки стали поширеними на НПЗ США та Німеччини [22]. Основним цільовим призначенням гідроформінгу було одержання високооктанових компонентів авто- і авіабензинів, а в роки Другої світової війни — виробництво толуолу (сировини для одержання тринітротолуолу). В 1949 р. була введена в експлуатацію перша промислова установка каталітичного риформінгу з монометалевим алюмоплатиновим фторованим каталізатором (платформінг). У 1960-1970 рр. унаслідок безперервного вдосконалення технології та каталізаторів (перехід до хлорованих алюмоплатинових, розроблення біметалевих платиноренієвих, потім поліметалевих високоактивних, селективних і стабільних каталізаторів), оптимізації параметрів і жорсткості режиму (зниження робочих тисків і підвищення температури в реакторах) з'явилися та впроваджувалися високопродуктивні і більш ефективні процеси платформінгу різних поколінь зі стаціонарним шаром каталізатора. Важливим етапом у розвитку та інтенсифікації процесів риформінгу були розроблення і впровадження в 1971 р. найбільш передової технології каталітичного риформінгу з безперервною регенерацією каталізатора [21]. У вітчизняній нафтопереробці установки платформінгу набули широкого розвитку починаючи з 1962 р. (рис.33) [16].

Установки каталітичного риформінгу зі стаціонарним шаром каталізатора отримали найбільше поширення серед процесів каталітичного риформінгу бензинів. Вони розраховані на безперервну роботу без регенерації протягом 1 року та більше. Окисна регенерація каталізатора проводиться одночасно у всіх реакторах. Загальна тривалість простоїв установок зі стаціонарним шаром каталізатора становить 20-40 діб на рік, включаючи цикл регенерації та ремонт обладнання. Сировина установок піддається попередньому глибокому гідроочищенню від сірчистих, азотистих та інших сполук, а у разі переробки бензинів вторинних процесів — гідруванню негранічних вуглеводнів.

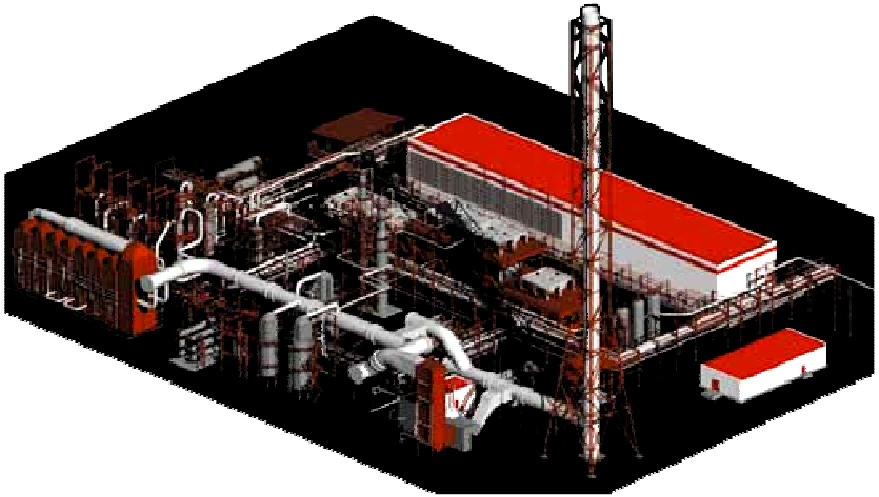


Рисунок 33 - Модель установки каталітичного риформінгу

Установки каталітичного риформінгу всіх типів містять такі блоки: гідроочищення сировини, очищення газу з вмістом водню, реакторний, сепарації газу та стабілізації каталізату. Принципова технологічна схема установки платформінгу (без блоку гідроочищення сировини) зі стаціонарним шаром каталізатора наведена на рис.34.

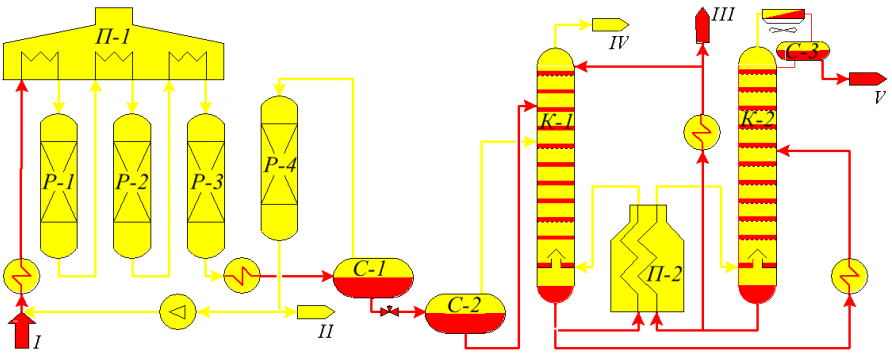


Рисунок 34 - Принципова технологічна схема установки каталітичного риформінгу зі стаціонарним шаром каталізатора:
I - гідроочищена сировина; *II* – газ із вмістом водню; *III* - стабільний каталізат; *IV* - сухий газ; *V* - головна фракція

Гідроочищену та осушену сировину змішують із циркулюючим газом, що містить водень, підігрівають спочатку у теплообміннику, потім у секції печі *П-1* і подають у реактор *Р-1*. У складі установки передбачено три-чотири

адіабатичні реактори і відповідне число секцій багатокамерної печі *П-1* для міжступеневого підігрівання реакційної суміші. На виході з останнього реактора суміш охолоджують у теплообміннику та холодильнику до 20-40 °С і направляють у сепаратор високого тиску *С-1* для відділення циркулюючого газу з вмістом водню від каталізату. Частину газу з вмістом водню після осушки цеолітами в адсорбері *Р-4* подають на приймання циркуляційного компресора, а надлишок виводять на блок попереднього гідроочищення бензину і передають іншим споживачам водню. Нестабільний каталізат з *С-1* подають у сепаратор низького тиску *С-2*, де від нього відділяють легкі вуглеводні. Газову та рідинну фази, що виділилися в сепараторі С-*2*, направляють у фракціонуючий абсорбер *К-1*. Абсорбентом служить стабільний каталізат (бензин). Низ абсорбера обігрівають гарячим струменем через піч *П-2*. В абсорбері при тиску 1,4 МПа та температурі внизу 165°С і вгорі 40 °С відділяють сухий газ. Нестабільний каталізат, що відведено знизу *К-1*, після підігрівання в теплообміннику подають у колону стабілізації *К-2*. Тепло вниз *К-2* підводять циркуляцією та підігріванням у печі *П-1* частини стабільного конденсату. Головну фракцію стабілізації після конденсації та охолодження направляють у приймач *С-3*, звідки частково повертають у *К-2* на зрошення, а надлишок виводять з установки. Частину стабільного каталізата після охолодження в теплообміннику подають у фракціонуючий абсорбер *К-1*, а балансовий його надлишок виводять з установки.

Основними реакційними апаратами установок (або секцій) каталітичного риформінгу з періодичною регенерацією каталізатора є адіабатичні реактори шахтного типу зі стаціонарним шаром каталізатора. На установках раннього покоління застосовувалися реактори аксіального типу зі спадним або висхідним потоком реакційної суміші. На сучасних високопродуктивних установках застосовуються реактори тільки з радіальним рухом потоків переважно від периферії до центра. Радіальні реактори забезпечують значно менший гідравлічний опір у порівнянні з аксіальними.

Принципова технологічна схема установки каталітичного риформінгу з безперервною регенерацією каталізатора наведена на рис.35. Чотири реактори риформінгу (*Р-1*) розміщують один над іншим та зв'язують між собою системами труб перетікання малого діаметра. Кульковий каталізатор діаметром 1,6 мм вільно перетікає під дією сили ваги з реактора в реактор. З реактора четвертого ступеня через систему затворів з кульовими клапанами каталізатор надходить у живильник-дозатор, звідки азотом його подають у бункер закоксованого каталізатора *Б-1* вузла регенерації. Регенератор (*Р-2*) являє собою апарат з радіальним потоком реакційних газів, розділений на три технологічні зони. У верхній зоні при мольному вмісті кисню менше 1% проводять випалювання коксу. У середній зоні при вмісті кисню 10-20% і подачі хлорорганічної сполуки проводять окисне хлорування каталізатора. В нижній зоні каталізатор прожарюють у струмі сухого повітря. Роз'єднання зон — гідравлічне. Каталізатор проходить усі зони під дією сили ваги.

З регенератора через систему шлюзів-затворів каталізатор надходить у живильник-дозатор пневмотранспорту, де газом його подають у бункер-наповнювач регенерованого каталізатора *Б-2*, розміщений над реактором першого ступеня. Процес регенерації автоматизований і управляється ЕОМ. Систему регенерації за необхідності можна відключити без порушення режиму риформування сировини. Каталізат після реакторів і сировинного теплообмінника подають у сепаратор низького тиску *С-1*. Газову та рідинну фази, що виділилися в ньому, відповідно компресором і насосом направляють у сепаратор високого тиску *С-2* для виділення газу, що містить водень, з високою концентрацією водню. Стабілізацію нестабільного каталізату здійснюють за схемою, аналогічною наведеній на рис.34.

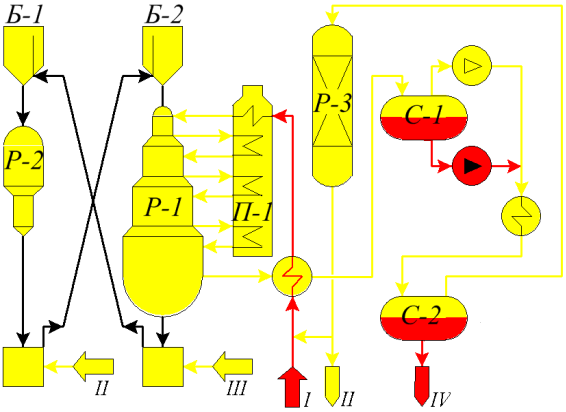


Рисунок 35 - Принципова технологічна схема установки риформінгу безперервної регенерації каталізатора:
I - гідроочищена сировина; *II* - газ з вмістом водню; *III* – азот; *IV* - риформат на стабілізацію.

Каталітична ізомеризація

Перші промислові процеси ізомеризації були спрямовані на одержання ізобутану з н-бутану на хлористому алюмінії при м'якому температурному режимі (90-120 °С). Ізобутан далі алкілували бутиленами та у результаті одержували ізооктан. Цільовим призначенням процесів каталітичної ізомеризації в сучасній нафтопереробці є одержання високооктанових ізокомпонентів автобензинів або сировини нафтохімії, насамперед ізопентану для синтезу ізопренового каучуку. Висока ефективність процесів ізомеризації полягає в тому, що як сировину використовували низькооктанові компоненти нафти (фракції н.к. — 62 °С) та рафінати каталітичного риформінгу, які містять в основному н-пентани та н-гексани. Ця сировина (а також фракції C_5 і C_6, які одержуються з ГФУ) ізомеризується в середовищі водню за наявності біфункціональних каталізаторів. Високі детонаційна стійкість і випаровуваність продуктів ізомеризації вуглеводнів C_5 і C_6 обумовлюють їх виняткову цінність як низькокиплячих високооктанових компонентів неетилованих автобензинів.

З підвищенням температури швидкість реакції ізомеризації зростає до межі, що обмежується рівновагою. Подальше підвищення температури приводить лише до посилення реакцій гідрокрекінгу з утворенням легких газів. При цьому зростає витрата водню, а вихід ізомерів знижується. Хоча

Рисунок 36 - Установка ізомеризації бензинів (ВАТ «Лукойл - Одеський НПЗ»)

тиск не впливає на рівновагу реакції ізомеризації н-парафінів, він суттєво впливає на кінетику цільових і побічних реакцій процесу. Підвищення тиску при інших ідентичних умовах знижує глибину, але підвищує селективність ізомеризації. Збільшення парціального тиску водню знижує швидкість дезактивації каталізатора внаслідок гальмування коксоутворення. Однак підвищення тиску понад 4 МПа недоцільне, тому що при цьому коксоутворення практично не міняється.

Оскільки ступінь перетворення C_5- і C_6-алканів на високотемпературному каталізаторі становить близько 50%, ізомеризацію на промислових установках здійснюють з ректифікацією реакційної суміші та циркуляцією неперетвореної сировини. Вихідну сировину ізомеризації подають попередньо на гідроочищення та осушення. Установка ізомеризації складається з двох блоків: ректифікації та ізомеризації (рис.36). У блоці ректифікації відбувається виділення ізомерів із суміші вихідної сировини та стабільного ізомеризату. Реакторний блок складається з двох паралельно працюючих секцій. В одній здійснюється ізомеризація н-пентанів, а в іншій — н-гексанів.

Принципова технологічна схема установки ізомеризації пентан-гексанової фракції бензинів наведена на рис.37. Суміш вихідної сировини, рециркулюючого стабільного ізомеризату та ненасиченого абсорбенту після підігрівання в теплообмінниках подають на розділення у колону *К-1*, звідки зверху відбирають ізопентанову фракцію, що подається на подальшу ректифікацію в бутанову колону *К-2*, де відбувається відділення цільового ізопентану від бутанів. Нижній продукт колони *К-1* подають у пентанову колону *К-3*. Нижній продукт цієї колони направляють на фракціонування в ізогексанову колону *К-4*, з верху якої відбирають другий цільовий продукт процесу — ізогексан. Пентанову фракцію, яка відбирається з верху *К-3* та містить близько 91% (мас.) н-пентану, змішують з газом, що містить водень, і після нагрівання в трубчастій печі *П-1* до необхідної температури направляють у реактор ізомеризації зі стаціонарним шаром каталізатора *Р-1*. Парогазову суміш продуктів реакції охолоджують і конденсують у теплообмінниках та холодильниках і подають у сепаратор *С-5*, а

циркулюючий газ, що містить водень, з С-*5* після осушення в адсорбері *Р-2* компресором подають на змішування з сировиною. Ізомеризат після стабілізації в колоні *К-5* направляють на ректифікацію разом із сировиною. З газів стабілізації в абсорбері *К-6* виділяють ізопентан подачею частини гексанової фракції, що відбирається з *К-4*. Балансова кількість гексанової фракції надходить в аналогічну секцію ізомеризації (при низькому вмісті н-гексана в сировині його ізомеризують у суміші з н-пентаном).

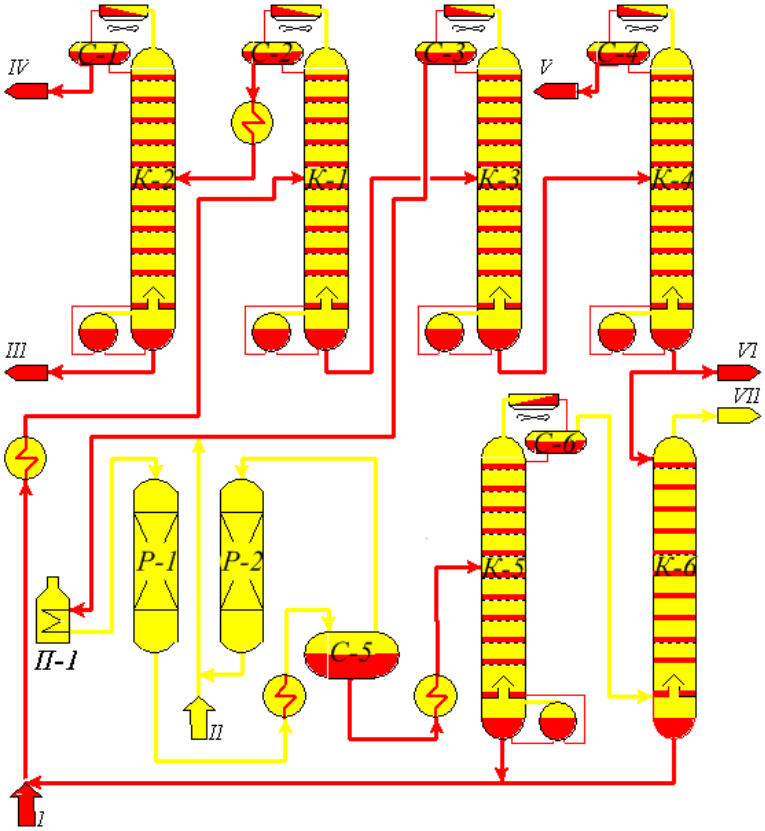


Рисунок 37 - Принципова технологічна схема установки ізомеризації:
I - сировина; *II* – газ із вмістом водню; *III* - ізопентанова фракція; *IV* - бутанова фракція; *V* - ізогексанова фракція; *VI* - гексанова фракція на ізомеризацію; *VII* - жирний газ

Собівартість ізомеризатів приблизно в 3 рази нижча, ніж алкілатів. При цьому процес ізомеризації має більш широку та надійну сировинну базу, ніж алкілування. У перспективі процес ізомеризації може бути інтенсифікований застосуванням низькотемпературних каталізаторів, переходом ректифікації на цеолітне або мембранне розділення.

4.3. Гідрогенізаційні процеси

У промисловому масштабі гідрогенізаційні процеси отримали розвиток введенням у 1927 р. в експлуатацію першої у світі установки «деструктивної гідрогенізації» смол та вугілля у Німеччині [16], яка не володіла власними ресурсами нафти та розвинула згодом свою паливну промисловість на базі твердих горючих копалин. Дещо пізніше аналогічні установки одержання штучних рідких палив з нафтової сировини були споруджені в Англії [21, 22]. Установки деструктивної гідрогенізації вугілля являли собою багатоступінчастий складний процес із коштовним устаткуванням, який проводився при високих тиску (30-70 МПа) і температурі (420-500 °С) спочатку на малоактивному та дешевому нерегенерованому залізному каталізаторі, пізніше на активних каталізаторах на основі сульфіду вольфраму з використанням водню, одержуваного дорогим малопродуктивним періодичним залізопаровим методом. У післявоєнні роки, у зв'язку з відкриттям великих родовищ нафти і швидким зростанням її видобутку у світі, процеси одержання моторних палив з вугіль втратили своє промислове значення через втрату конкурентоспроможності в порівнянні з нафтовими паливами. У свою чергу, у нафтопереробці, яка швидко розвивалася, надзвичайно широко стали використовувати каталітичні процеси спочатку гідроочищення паливних фракцій, потім деструктивної гідрогенізації висококиплячих дистилятів і залишків нафти за назвою гідрокрекінг. Гідрокрекінг проводять при помірному тиску (3-20 МПа), менших витратах водню та каталізатора, але з більш високим ступенем перетворення дешевої нафтової сировини в порівнянні з гідрогенізацією вугіль. Крім того, тільки гідрокрекінгом можна одержувати такі продукти, як реактивне паливо та високоіндексні мастила. Істотному поліпшенню техніко-економічних показників установок гідрокрекінгу сприяли використання дешевого водню, одержуваного каталітичним риформінгом або каталітичною конверсією водяною парою; створення сіркостійких високоактивних регенерованих каталізаторів, що забезпечують глибоку переробку нафтової сировини та необхідну гнучкість процесів.

Цілі процесів гідрооблагородження досить різноманітні. Моторні палива піддають гідроочищенню з метою видалення гетероорганічних сполук сірки, азоту, кисню, миш'яку, галогенів, металів і гідрування негранічних вуглеводнів, тим самим поліпшення їх експлуатаційних характеристик. Зокрема, гідроочищення дозволяє зменшити корозійну агресивність палив і їх схильність до утворення опадів, зменшити кількість токсичних газових викидів у навколишнє середовище. Глибоке гідроочищення бензинових фракцій проводять для захисту платинових каталізаторів риформінгу від отруєння невуглеводневими сполуками. У результаті гідрознесірчення вакуумних газойлей — сировини каталітичного крекінгу — підвищуються вихід і якість продуктів крекінгу й значно скорочується забруднення

атмосфери окислами сірки. Нафтові масла піддають неглибокому гідрознесірченню з метою освітлення та зниження їх коксівності, кислотності та емульгованості. З заміною сольвентного очищення високов'язкої масляної сировини, наприклад деасфальтизату, на гідрокрекінг з'явилася можливість робити масла з високим індексом в'язкості. Гідроочищені масляні продукти задовольняють вимоги стандартів за кольором, стабільністю, запахом, припустимому вмісту домішок та іншими екологічними та експлуатаційними показниками.

Сировиною процесів гідрооблагородження є бензинові, гасові та дизельні фракції, вакуумний газойль і мастила, що містять сірку, азот і неграничні вуглеводні. Вміст гетероатомних вуглеводнів у сировині коливається досить значно залежно від фракційного та хімічного складу дистилятів. У міру обважнення сировини збільшується не тільки загальний вміст, але й частка найбільш термостабільних у відношенні гідрогенолізу гетероорганічних сполук. У той же час вимоги до вмісту гетеродомішок у гідрогенізатах знижуються у міру обважнення сировини. Витрата водню на гідроочищення та гідрознесірчення також залежить від вмісту гетеродомішок у сировині та її походження.

Температура, об'ємна швидкість сировини та тиск впливають на швидкість і глибину гідрогенолізу гетеродомішок у газофазних процесах гідроочищення паливних фракцій у повній відповідності з хімічною кінетикою. Для кожного виду сировини та каталізатора існує свій оптимальний інтервал режимних параметрів, які наведено у довіднику [11].

При підвищенні загального тиску процесу зростає парціальний тиск водню. На цей параметр впливає також кратність циркуляції газу з вмістом водню, і концентрація в ньому водню, що становить у промислових умовах від 60 до 90% (об’ємн.). Чим вища концентрація водню у газі, тим нижча може бути кратність циркуляції. Кратність циркуляції газу з вмістом водню впливає також на частку сировини, що випаровується, та тривалість контакту сировини з каталізатором. Хоча реакції гідрогенолізу гетероорганічних сполук екзотермічні, процеси гідроочищення паливних фракцій проводять зазвичай в адіабатичному реакторі без відведення тепла реакцій, оскільки температурний градієнт найчастіше не перевищує 10 °С. У реакторах установок гідрознесірчення та гідрокрекінгу висококиплячих фракцій з підвищеним вмістом гетеродомішок передбачається відведення тепла реакцій подачею охолодженого газу з вмістом водню через розподільні пристрої між шарами каталізатора.

У процесі експлуатації каталізатор поступово втрачає свою активність у результаті закоксовування та відкладання на його поверхні металів сировини. Для відновлення первісної активності каталізатор піддають регенерації окисним випалюванням коксу. Залежно від складу каталізатора застосовують газоповітряний або пароповітряний спосіб регенерації. Каталізатори з вмістом цеоліту гідрознесірчення та гідрокрекінгу не можна піддавати пароповітряній регенерації. Газоповітряну регенерацію проводять сумішшю

інертного газу з повітрям при температурі до 530 °С. При цьому каталізатор прискорює реакції горіння коксу. Пароповітряну регенерацію проводять сумішшю, нагрітою в печі до температури початку випалювання коксу. Суміш надходить у реактор, де відбувається пошарове випалювання коксу, після чого гази скидають у димову трубу.

Промислові установки гідрогенізаційної переробки нафтової сировини містять такі блоки: реакторний, сепарації газопродуктової суміші з виділенням газу з вмістом водню, очищення газу з вмістом водню від сірководню, стабілізації гідрогенізату, компресорну. Установки гідрокрекінгу мають додатково фракціонуючу колону. Установки мають багато загального з апаратурним оформленням та схемами реакторних блоків, відрізняються за потужністю, розмірами апаратів, технологічним режимом та схемами секцій сепарації і стабілізації гідрогенізатів. Установки попереднього гідроочищення бензинів (сировини каталітичного риформінгу) відрізняються також варіантом подачі газу з вмістом водню: з циркуляцією або без циркуляції – «на протоку». На всіх інших типах установок застосовується тільки циркуляційна схема подачі газу з вмістом водню. Схему подачі газу з вмістом водню «на протоку» застосовують тільки на комбінованих установках гідроочищення та каталітичного риформінгу (зі стаціонарним шаром каталізатора) прямогонних бензинів зі зниженим вмістом сірчистих сполук (менше 0,1% (мас.)). Така схема передбачає «жорсткий зв'язок» за воднем між каталітичним риформінгом і гідроочищенням. За цією схемою весь газ із вмістом водню риформінгу під тиском процесу подають у реактори гідроочищення. Схема зручна в експлуатації та більш проста з апаратурного оформлення. У схемі з циркуляцією газу з вмістом водню легко підтримувати постійне співвідношення водень : сировина. Наявність циркуляційного компресора дозволяє залежно від якості каталізатора та сировини, концентрації водню у газі з вмістом водню регулювати необхідну кратність циркуляції газу з вмістом водню, надає можливість проводити газоповітряну регенерацію каталізаторів.

На промислових гідрогенізаційних установках застосовують два способи сепарації газу з вмістом водню із газопродуктової суміші: холодна (низькотемпературна) і гаряча (високотемпературна). Холодна сепарація газу з вмістом водню застосовується на установках гідроочищення бензинових, гасових та іноді дизельних фракцій. Холодна сепарація полягає в охолодженні газопродуктової суміші, яка відходить з реакторів гідроочищення, спочатку в теплообмінниках, потім у холодильниках (повітряних і водяних) і виділенні газу з вмістом водню у сепараторі при низькій температурі та високому тиску. У сепараторі низького тиску виділяють низькомолекулярні вуглеводневі гази. Гарячу сепарацію газу з вмістом водню застосовують переважно на установках гідрознесірчення висококиплячих фракцій нафти: дизельних палив, вакуумних газойлів, масляних дистилятів і парафінів. Газопродуктову суміш після часткового охолодження в теплообмінниках подають у гарячий сепаратор. Газ із вмістом

водню і вуглеводневі гази, які виділяються в ньому, охолоджують до низької температури в повітряних та водяних холодильниках і далі направляють у холодний сепаратор, де відбирають газ із досить високою концентрацією водню. Схема холодної сепарації газу з вмістом водню, у порівнянні з гарячою, забезпечує більш високу концентрацію водню у газі. Основною перевагою варіанта гарячої сепарації є менша витрата як тепла, так і холоду.

Відмінність в схемах, які застосовують на гідрогенізаційних установках стабілізації гідрогенізатів (відпарюванням водяною парою при низькому тиску або підігрітим газом із вмістом водню при підвищеному тиску, з підігріванням низу стабілізаційної колони гарячим струменем через піч або рибойлером, стосовно до гідрознесірчення масляних дистилятів — з додатковим розгоном під вакуумом) обумовлюється фракційним складом сировини, ресурсами газу з вмістом водню та водяної пари і т.д. На НПЗ застосовують такі два варіанти регенерації насиченого розчину моноетаноламіну (абсорбенту сіркоочищення газу з вмістом водню) від H_2S: безпосередньо на самій установці гідрооблагородження або централізовану регенерацію в загальнозаводському вузлі. Основним апаратом гідрогенізаційних установок є реактор зі стаціонарним шаром каталізатора.

Гідроочищення дизельного палива та вакуумних дистилятів

Принципова технологічна схема установки гідроочищення дизельного палива наведена на рис.37.

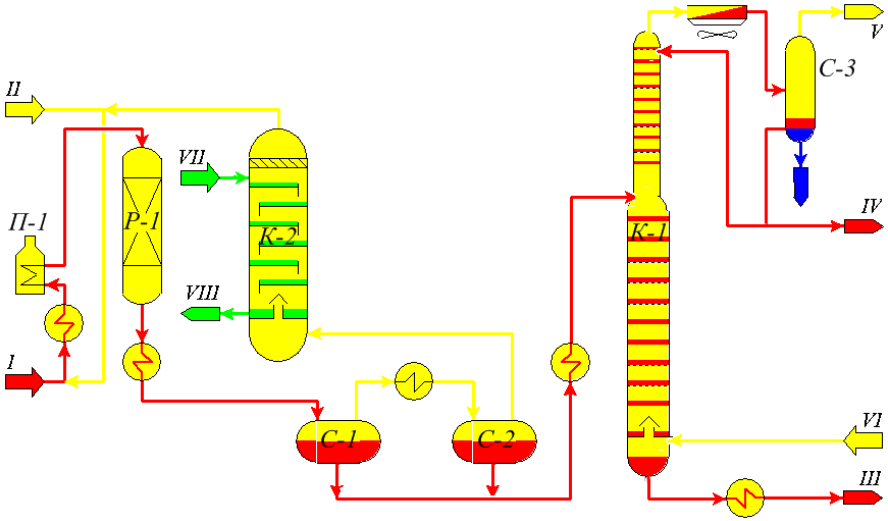


Рисунок 37 - Принципова технологічна схема установки гідроочищення дизельного палива:

I - сировина; *II* - свіжий газ із вмістом водню; *III* - гідрогенізат; *IV* - бензин; *V* - вуглеводневий газ на очищення; *VI* - віддувочний газ із вмістом водню; *VII* - регенерований моноетаноламін; *VIII* - розчин моноетаноламіну на регенерацію

Циркуляційний газ із вмістом водню змішують із сировиною, суміш нагрівають у теплообмінниках сировини і в трубчастій печі *П-1* до температури реакції та подають у реактор *Р-1*. Після реактора газопродуктову суміш частково охолоджують у теплообмінниках сировини (до температури 210-230 °С) і направляють у секцію гарячої сепарації газу з вмістом водню, що складається із сепараторів *С-1* і *С-2*. Газ із вмістом водню, виведений з холодного сепаратора *С-2*, після очищення моноетаноламіну (МЕА) в абсорбері *К-2* подають на циркуляцію. Гідрогенізати гарячого та холодного сепараторів змішують і направляють на стабілізаційну колону *К-1*, де подачею підігрітого в *П-1* віддувочного газу з вмістом водню з очищеного продукту видаляють вуглеводневі гази та відгін (бензин).

Вакуумні дистиляти є традиційною сировиною для процесів каталітичного крекінгу та гідрокрекінгу. Якість вакуумних газойлів визначається глибиною відбору та чіткістю ректифікації мазуту. Вакуумні газойлі 350-500 °С практично не містять металоорганічних сполук і асфальтенів, а їх коксівність не перевищує 0,2%. Гідроочищення вакуумного газойлю 350-500 °С не становить значних труднощів і проводиться в умовах і на устаткуванні, аналогічних застосовуваним для гідроочищення дизельних палив (рис.38). При тиску 4-5 МПа та температурі 360-410 °С досягається 89-94% глибина знесірчення, вміст азоту знижується на 20-30%, металів — на 75-85%, а коксівність — на 65-70%.

Рисунок 38 - Установка гідроочищення вакуумного газойлю (ВАТ «Лукойл - Одеський НПЗ»)

Гідроочищення важких дистилятів деструктивних процесів (коксування, вісбрекінгу) проводять у суміші з прямогонними дистилятами в кількості до 30%. Гідроочищення масляних рафінатів застосовується в основному для освітлення та поліпшення їх стабільності проти окиснення. Одночасно зменшуються їх коксівність і вміст сірки (глибина знесірчення 30-40%). Індекс в'язкості дещо збільшується (на 1-2 одиниці). Температура застигання масла підвищується на 1-3 °С. Вихід базових масел дистилятних і

залишкових рафінатів становить більше 97% (мас.). Типові установки гідроочищення мастил і парафінів містять до п'яти технологічних потоків. Установки гідроочищення масел відрізняються від гідроочищення дизельних палив тільки способом стабілізації гідрогенізату. Відгін вуглеводневих газів і парів бензину здійснюється подачею водяної пари, а потім стабільне масло подається на осушування у вакуумну колону під тиском 13,3 кПа.

Гідрокрекінг нафтової сировини

Гідрокрекінг — каталітичний процес переробки нафтових дистилятів і залишків при помірних температурах і підвищених тисках водню на поліфункціональних каталізаторах, яким притаманні гідруючі та кислотні властивості (а в процесах селективного гідрокрекінгу і ситовий ефект). Гідрокрекінг дозволяє одержувати з високими виходами різноманітні асортименти високоякісних нафтопродуктів (зріджених газів C_3-C_4, бензину, реактивного та дизельного палив, компонентів масел) практично з будь-якої нафтової сировини шляхом підбору відповідних каталізаторів та технологічних умов і є одним з економічно ефективних, гнучких і найбільш поглиблюючих нафтопереробку процесів.

У сучасній нафтопереробці реалізовані такі типи промислових процесів гідрокрекінгу:

1) гідрокрекінг бензинових фракцій з метою одержання легких ізопарафінових вуглеводнів, які є коштовною сировиною для виробництва синтетичного каучуку, високооктанових добавок до автомобільних бензинів;

2) селективний гідрокрекінг бензинів з метою підвищення октанового числа, реактивних і дизельних палив з метою зниження температури їх застигання;

3) гідродеароматизація прямогонних гасових фракцій і газойлів каталітичного крекінгу з метою зниження вмісту в них ароматичних вуглеводнів;

4) легкий гідрокрекінг вакуумних газойлів з метою облагороджування сировини каталітичного крекінгу з одночасним одержанням дизельних фракцій;

5) гідрокрекінг вакуумних дистилятів з метою одержання моторних палив і основи високоіндексних масел;

6) гідрокрекінг нафтових залишків з метою одержання моторних палив, мастил, малосірчистих котельних палив і сировини для каталітичного крекінгу.

Оптимальний інтервал температур для процесів гідрокрекінгу становить 360-440 °С з поступовим їх підвищенням від нижньої межі до верхньої у міру падіння активності каталізатора. При більш низькій температурі реакції крекінгу проходять з малою швидкістю, але при цьому більш сприятливий хімічний склад продуктів (більший вміст нафтенів і співвідношення ізопарафін : н-парафін). Надмірне підвищення температури обмежується термодинамічними факторами (реакцій гідрування поліциклічних ароматичних сполук) і посиленням ролі реакцій газо- і коксоутворення. Тепловий ефект гідрокрекінгу визначається співвідношенням реакцій

гідрування та розщеплення. Негативний тепловий ефект розщеплення перекривається позитивним тепловим ефектом гідрування. Екзотермічний тепловий ефект сумарного процесу тим більший, чим вища глибина гідрокрекінгу. Тому при його апаратурному оформленні передбачається можливість відведення надлишкового тепла з зони реакції, щоб не допустити перегріву реакційної суміші. При використанні реакторів зі стаціонарним каталізатором останній насипають декількома шарами так, щоб між ними можна було здійснити охолодження потоку.

Лімітуючою стадією сумарного процесу гідрокрекінгу є гідрування ненасичених сполук сировини, особливо поліциклічних ароматичних вуглеводнів. Тому каталізатори глибокого гідрокрекінгу повинні мати, крім високої кислотної активності, й достатню гідрувальну активність.

На швидкість реакцій гідрування істотний вплив виявляє фазовий стан реакційної суміші, який є функцією від тиску, температури, концентрації водню, глибини конверсії та фракційного складу вихідної сировини. У цілому на каталізаторах гідруючого типу з підвищенням тиску зростають як швидкість реакцій, так і глибина гідрокрекінгу. Мінімально прийнятний тиск тим вищий, чим менш активний каталізатор і чим важча сировина гідрокрекінгу. На каталізаторах з високою кислотною та низькою гідруючою активністю швидкість гідрокрекінгу сировини залежить від тиску більш складно. Більшість промислових установок гідрокрекінгу працює під тиском 15-17 МПа. Для гідрокрекінгу нафтових залишків із використанням відносно коштовних каталізаторів застосовують тиск 20 МПа. Гідрокрекінг прямогонних легких газойлів із низьким вмістом азоту можна проводити при відносно низькому тиску (близько 7 МПа).

Об'ємна швидкість подачі сировини при гідрокрекінгу внаслідок переваги проведення процесу при мінімальній температурі зазвичай низька. При проведенні процесу в режимі м'якого гідрокрекінгу вона вища. Для підвищення конверсії сировини використовують рециркуляцію фракцій, що википають вище цільового продукту.

Кратність циркуляції газу з вмістом водню стосовно сировини, що переробляється, коливається залежно від призначення процесу в межах 800-2000 $м^3/м^3$. Витрата водню залежить від призначення процесу, використовуваної сировини, каталізатора, режиму процесу, глибини гідрокрекінгу та інших факторів. Чим легші продукти гідрокрекінгу та важча сировина, тим більша витрата водню і тим вище має бути співвідношення водень : сировина.

Цільове призначення гідрокрекінгу бензинових фракцій — одержання ізопарафінових вуглеводнів C_5-C_6, коштовної сировини для виробництва синтетичного каучуку. У світовій нафтопереробці цей процес не набув великого поширення (використовується близько десятка установок), але має перспективу промислового розвитку через необхідність перероблення низькооктанових рафінатів процесів каталітичного риформінгу нафтохімічного профілю та бензинових фракцій газоконденсатів. Його

значення повинне зрости за прийняття обмежень на вміст ароматичних вуглеводнів в автобензинах.

Рисунок 39 - Комплекс гідрокрекінгу на Херсонському НПЗ (НК «Альянс»)

Процеси селективного гідрокрекінгу призначені для поліпшення експлуатаційних, насамперед низькотемпературних властивостей моторних палив і масел. Зниження температури їх застигання досягається селективним розщепленням нормальних парафінів, які утримуються в сировині, що переробляється. Селективний гідрокрекінг (гідродепарафінізація) проводять на майже аналогічних з апаратурного оформлення та технологічних режимів установках гідроочищення.

Гідрогенізація гасових фракцій (гідродеароматизація) — каталітичний процес зворотної дії стосовно каталітичного риформінгу, який призначений для одержання з гасових фракцій (переважно прямогонних) високоякісних реактивних палив з обмеженим вмістом ароматичних вуглеводнів. Вміст останніх у прямогонних гасових фракціях залежно від походження нафти становить 14-35%, а в легкому газойлі каталітичного крекінгу — до 70%. Гідродеароматизація сировини досягається каталітичним гідруванням ароматичних вуглеводнів у відповідні нафтени. При цьому у реактивних палив поліпшуються такі показники, як висота полум’я, що не коптить, люмінометричне число, схильність до нагароутворення та інші.

У зв'язку зі стійкою тенденцією випереджального зростання потреби в дизельному пальному в порівнянні з автобензином за кордоном з 1980 р. була почата промислова реалізація установок легкого гідрокрекінгу вакуумних дистилятів, що дозволяють одержувати одночасно з малосірчистою сировиною для каталітичного крекінгу значні кількості дизельного палива. Впровадження процесів легкого гідрокрекінгу спочатку здійснювалося реконструкцією експлуатованих раніше установок гідрознесірчення сировини каталітичного крекінгу, потім будівництвом спеціально запроектованих нових установок. Вітчизняна технологія процесу легкого гідрокрекінгу була розроблена ще на початку 1970-х рр., однак дотепер не одержала промислового впровадження.

Гідрокрекінг є ефективним і винятково гнучким каталітичним процесом, що дозволяє комплексно розв'язати проблему глибокої переробки вакуумних дистилятів з одержанням різноманітного асортименту моторних палив відповідно до сучасних вимог і потреб в тих або інших паливах.

Одноступінчастий процес гідрокрекінгу вакуумних дистилятів проводять у багатошаровому (до п'яти шарів) реакторі з декількома типами каталізаторів. Для того щоб градієнт температур у кожному шарі не перевищував 25 °С, між окремими шарами каталізатора передбачене введення охолодженого газу з вмістом водню (квенчинг) і встановлені контактно-розподільні пристрої, що забезпечують тепло- і масообмін між газом і реагуючим потоком та рівномірний розподіл газорідинного потоку над шаром каталізатора. Верхня частина реактора обладнана гасниками кінетичної енергії потоку, сітчастими коробками та фільтрами для вловлювання продуктів корозії. На рис.40 наведена принципова технологічна схема однієї з двох паралельно працюючих секцій установки одноступінчастого гідрокрекінгу вакуумного дистиляту.

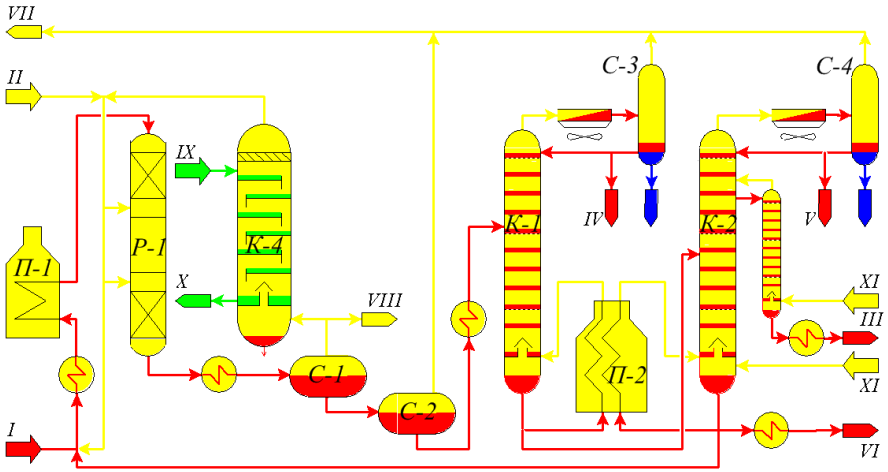


Рисунок 40 - Принципова технологічна схема установки одноступінчастого гідрокрекінгу вакуумного газойлю:
I - сировина; *II* – газ з вмістом водню; *III* - дизельне паливо; *IV* - легкий бензин; *V* - важкий бензин; *VI* - важкий газойль; *VII* - вуглеводневі гази на ГФУ; *VIII* - гази віддуву; *IX* - регенерований розчин МЕА; *X* - розчин МЕА на регенерацію; *XI* - водяна пара

Сировина (350-500 °С) і рециркулюючий гідрокрекінг-залишок змішують з газом, що містить водень, нагрівають спочатку в теплообмінниках, потім у печі *П-1* до температури реакції та подають у реактори *Р-1* (*Р-2* і т.д.). Реакційну суміш охолоджують у теплообмінниках сировини, далі в повітряних холодильниках і з температурою 45-55 °С направляють у сепаратор високого тиску *С-1*, де відбувається розділення на газ із вмістом

водню і нестабільний гідрогенізат. Газ із вмістом водню після очищення від H_2S в абсорбері *К-4* компресором подають на циркуляцію. Нестабільний гідрогенізат через редукційний клапан направляють у сепаратор низького тиску *С-2*, де виділяють частину вуглеводневих газів, а рідинний потік подають через теплообмінники в стабілізаційну колону *К-1* для відгону вуглеводневих газів і легкого бензину. Стабільний гідрогенізат далі розділяють в атмосферній колоні *К-2* на важкий бензин, дизельне паливо (через відпарну колону *К-3*) і фракцію >360 °С, частина якої може служити як рециркулят, а балансова кількість бути сировиною для піролізу, основою мастил і т.д. Недоліками процесів гідрокрекінгу є їх значна металоємність, суттєві капітальні та експлуатаційні витрати, висока вартість водневої установки та самого водню.

Останніми роками все більше застосування знаходять процеси гідрокрекінгу високов'язких масляних дистилятів і деасфальтизатів з метою одержання високоіндексних базових масел. Глибоке гідрування масляної сировини дозволяє підвищити індекс в'язкості від 50-75 до 95-130 пунктів, знизити вміст сірки від 2,0 до 0,1% і нижче, майже на порядок зменшити коксівність і знизити температуру застигання. Підбираючи технологічний режим і каталізатор гідрокрекінгу, можна одержувати мастила з високим індексом в'язкості практично з будь-якої нафти. Мастила гідрокрекінгу являють собою високоякісну основу товарних багатофункціональних (всесезонних) моторних мастил, а також ряду енергетичних (турбінних) та індустріальних (трансмісійних) мастил. У маслах гідрокрекінгу немає природних інгібіторів окиснення, оскільки в жорстких умовах процесу вони зазнають хімічних перетворень. Тому в масла гідрокрекінгу вводять антиокислювальні присадки. Вихід і якість мастил залежить від умов гідрокрекінгу, типу каталізатора і природи сировини. Вихід гідрокрекованого мастила зазвичай не перевищує 70% (мас.), а мастила з індексом в'язкості вище 110 становить 40-60% (мас.). Для збільшення виходу цільових продуктів гідрокрекінг часто здійснюють у дві стадії. На першій стадії (при температурі 420-440 °С і тиску 20-25 МПа) на каталізаторі проводять гідрознесірчення та гідрування поліциклічних сполук. У другій стадії (при температурі 320-350 °С і тиску 7-10 МПа) на біфункціональних каталізаторах здійснюють гідроізомеризацію н-алканів. Враховуючи, що ізопарафіни застигають при значно нижчій температурі, ніж парафіни нормальної будови, при гідроізомеризації знижується температура застигання масляних фракцій і виключається операція депарафінізації розчинниками.

Важка високомолекулярна частина нафти, що становить 25-30% нафтового залишку, є основним резервом для ефективного розв'язання проблеми поглиблення її переробки. Дотепер значна частка нафтових залишків (гудронів, асфальтів) використовувалася часто без гідрооблагородження як котельні палива, що спалюються в топках теплових електростанцій, котелень та бойлерних установках. Усе зростаючі вимоги до

захисту навколишнього середовища від забруднення під час спалювання сірчистих котельних палив підштовхнули до науково-дослідних робіт з розроблення процесів одержання малосірчистих котельних палив. У 1960 р. з'явилися процеси з одержання котельних палив зі зниженим вмістом сірки шляхом гідрознесірчення вакуумних дистилятів і подальшим змішуванням їх з гудроном. Надалі норми на вміст сірки посилилися і така технологія вже не могла забезпечити одержання котельних палив із вмістом сірки менше 1%. З'явилася необхідність у глибокому облагороджуванні безпосередньо важких нафтових залишків. Під час розроблення гідрокаталітичних процесів облагороджування і подальшої глибокої переробки нафтових залишків виникли виняткові труднощі, пов'язані з проблемою необоротного отруєння каталізаторів металами сировини. Розроблені технології промислових процесів гідрооблагородження нафтових залишків залежно від вмісту в них металів (ванадію та нікелю): одно- і багатоступеневі в реакторах зі стаціонарним або рухомим шаром каталізатора, з попередньою деметалізацією різними способами або без спеціальної підготовки. Найбільш перспективними для промислової реалізації вважалися процеси гідрознесірчення та гідрокрекінгу залишкової сировини з псевдозрідженим шаром каталізатора. Проте в нафтопереробці багатьох країн впровадження одержали переважно процеси гідрознесірчення та гідрокрекінгу зі стаціонарним шаром каталізатора, які порівняно прості в апаратурному оформленні, технологічно гнучкі та менш капіталомісткі. Необхідно відзначити, що подальша глибока переробка гідрооблагороджених нафтових залишків не є вже серйозною технологічною проблемою.

Питання для самоперевірки

1. Визначення термічних процесів. Які основні параметри впливають на асортимент, матеріальний баланс і якість одержуваних продуктів?

2. Які типи термічних процесів застосовуються в сучасній нафтопереробці? Вкажіть їх цільове призначення та отримувані продукти.

3. Які нафтопродукти направляють як сировину на термодеструктивну переробку?

4. Вкажіть призначення, що є сировиною та які продукти отримують на установках термічного крекінгу. Наведіть та поясніть схему установки термічного крекінгу дистилятної сировини.

5. Призначення, технологічні режими проведення процесу вісбрекінгу. Наведіть та поясніть схему установки печного вісбрекінгу гудрону.

6. Призначення, сировина та продукти, технологічні особливості проведення процесу уповільненого коксування.

7. З яких відділень складаються установки сповільненого коксування? Наведіть та поясніть схему нагрівально-реакційно-фракціонуючого відділення двоблокової установки сповільненого коксування.

8. Призначення, сировина та продукти, технологічні параметри процесу

піролізу. Наведіть схему та поясніть роботу установки піролізу бензину.

9. Яке цільове призначення процесу каталітичного крекінгу? Які вимоги висуваються до сировини та каталізаторів процесу каталітичного крекінгу?

10. Розгляньте технологічні основи проведення процесу каталітичного крекінгу. Назвіть нерегульовані та оперативні (регульовані) параметри процесу. Яким чином здійснюється керування процесом каталітичного крекінгу з метою досягнення необхідних цільових параметрів?

11. Наведіть принципову схему секцій крекінгу та ректифікації та поясніть роботу установки каталітичного крекінгу з ліфт-реактором.

12. Який склад бензинових фракцій нафти, що є сировиною каталітичного риформінгу? Поясніть, яким чином фракційний і хімічний склад сировини впливає на технологічні параметри проведення процесу риформінгу, вихід та якість отримуваних продуктів.

13. Поясніть технологічні основи процесу риформінгу та дайте обґрунтування вибору режимних параметрів промислових установок. Які блоки входять до складу установок каталітичного риформінгу всіх типів?

14. Наведіть принципові технологічні схеми та поясніть роботу установки каталітичного риформінгу зі стаціонарним шаром каталізатора й установки риформінгу безперервної регенерації каталізатора.

15. Цільове призначення, технологічні основи каталітичної ізомеризації. Як впливають зміна температури та тиску на реакцію ізомеризації?

16. З яких блоків складається промислова установка ізомеризації? Поясніть роботу цих блоків на прикладі установки ізомеризації пентан-гексанової фракції бензинів.

17. Що мають на увазі, коли говорять про гідрооблагорожування? Які гідрогенізаційні процеси підпадають під це поняття?

18. Які блоки входять до складу промислових установок гідрогенізаційної переробки нафтової сировини? Опишіть їх апаратурне оформлення та технологічні особливості проведення процесів.

19. З якою метою проводять гідроочищення нафтопродуктів? Наведіть схему та поясніть роботу установки гідроочищення дизельного палива.

20. Що таке гідрокрекінг? Які типи промислових процесів гідрокрекінгу застосовуються у сучасній нафтопереробці?

21. Технологічні основи процесів гідрокрекінгу. Поясніть схему та роботу установки одноступінчастого гідрокрекінгу вакуумного газойлю.

Приклади та контрольні завдання

Приклад 4.1. Визначити кількість повітря, яке подається в регенератор, об'єм киплячого шару та масу каталізатора для установки каталітичного крекінгу продуктивністю за сировиною (гасо-солярова фракція) $G=50\cdot10^3$ кг/год. Вихід коксу на сировину $x=4\%$. Тиск над киплячим шаром каталізатора $p=1000$ мм рт. ст., температура в зоні регенерації $t=550°C$.

Кількість коксу, яка випалюється в регенераторі:

$$G_{кокс}=\frac{G}{3600}\cdot x=\frac{50000}{3600}\cdot 0{,}04=0{,}56 \text{ кг/с.}$$

Кількість повітря, яка необхідна для випалення визначеної кількості коксу з урахуванням рекомендованого значення кількості повітря для випалення 1 кг коксу $g_{пов}$=12,5-13,5 кг/кг [23]:

$$G_{пов}=G_{кокс}\cdot g_{пов}=0{,}56\cdot 13=7{,}28 \text{ кг/с.}$$

Об'ємна кількість повітря за нормальних умов

$$V_{пов}=G_{пов}/\rho_{пов}=7{,}28/1{,}29=5{,}64 \text{ м}^3\text{/с.}$$

Об'єм киплячого шару каталізатора в регенераторі за умови величини коксознімання σ=14 кг/м^3·год [23]

$$V_к=(G_{кокс}\cdot 3600)/\sigma=0{,}56\cdot 3600/14=144 \text{ м}^3.$$

Відповідно до практичних даних, рекомендованих у посібнику [23], беруть густину каталізатора $\rho_к$=410 кг/м^3 та визначають його кількість, яка знаходиться в регенераторі:

$$G_к=V_к\cdot\rho_к=144\cdot 410=59040 \text{ кг.}$$

Кількість димових газів у регенераторі

$$G_{дг}=G_{кокс}+G_{пов}=0{,}56+7{,}28=7{,}84 \text{ кг/с.}$$

Об'ємна кількість димових газів за нормальних умов

$$V_{дг}=G_{дг}/\rho_{пов}=7{,}84/1{,}29=6{,}07 \text{ м}^3\text{/с.}$$

Об'єм димових газів у регенераторі за робочих умов

$$V_{дг}^{роб}=V_{дг}\frac{273+t}{273}\cdot\frac{760}{p}=6{,}07\cdot\frac{273+550}{273}\cdot\frac{760}{1000}=13{,}91 \text{ м}^3\text{/с.}$$

Приклад 4.2. Визначити коефіцієнт рециркуляції та кінцевий вихід ізопентану в перерахунку на свіжу сировину, якщо допустимий вихід ізопентану при каталітичній ізомеризації н-пентану становить $x_{п1}$=55%, вихід газу (продукти розкладення) $x_г$=1,5% за одноразове пропускання.

Кількість неперетвореного н-пентану

$$x_{п2}=100-(x_{п1}+x_г)=100-(55+1{,}5)=43{,}5\ \%.$$

Коефіцієнт рециркуляції

$$K=x_{п2}/(x_{п1}+x_г)=43{,}5/56{,}5=0{,}77.$$

Вихід ізопентану на свіжу сировину

$$x_i=x_{п1}/(x_{п1}+x_г)=55/56{,}5=0{,}973=97{,}3\ \%.$$

Відповідно залишок 2,7% – газ.

Приклад 4.3. Визначити тривалість і швидкість реакції крекінгу газойлевої фракції при температурі t_2=500°С, якщо тривалість крекінгу газойлевої фракції при температурі t_1=450°С τ_1=80 хв, швидкість реакції x_1=0,25% (мас.)/хв. В обох випадках беруть однакову глибину розкладення.

За таблицею А.1 додатка А визначається температурний коефіцієнт термічного крекінгу α в інтервалі температур 450-500°С. Він становить α=14.

Тривалість крекінгу

$$\tau_2 = \tau_1 \cdot 2^{\frac{t_2 - t_1}{\alpha}} = 80 \cdot 2^{\frac{500-450}{14}} = 6{,}73 \text{ хв.}$$

Швидкість реакції

$$x_2 = x_1 \cdot 2^{\frac{t_2 - t_1}{\alpha}} = 0{,}25 \cdot 2^{\frac{500-450}{14}} = 2{,}97 \text{ \% (мас.)/хв.}$$

Приклад 4.4. Визначити вихід газу, бензину і коксу в процесі коксування (в киплячому шарі каталізатора) гудрону нафти, якщо вихід газойлю фракції (205-500°С) A_3=0,291 мас. частки; температура процесу t=540°С.

За даними у посібнику [10] визначається значення масових коефіцієнтів розкладання:

$$\nu_1' = 0{,}074; \nu_2' = 0{,}073; \nu_3' = 0{,}8; \nu_4' = 0{,}053; \nu_1'' = 0{,}222; \nu_2'' = 0{,}256; \nu_4'' = 0{,}522.$$

Вихід продуктів – газу, бензину та коксу відповідно

$$A_1 = \nu_1' + \nu_3' \cdot \nu_1'' - \nu_1'' \cdot A_3 = 0{,}074 + 0{,}8 \cdot 0{,}222 - 0{,}222 \cdot 0{,}291 = 0{,}187 \text{ мас. частки,}$$

$$A_2 = \nu_2' + \nu_3' \cdot \nu_2'' - \nu_2'' \cdot A_3 = 0{,}073 + 0{,}8 \cdot 0{,}256 - 0{,}256 \cdot 0{,}291 = 0{,}203 \text{ мас. частки,}$$

$$A_4 = \nu_4' + \nu_3' \cdot \nu_4'' - \nu_4'' \cdot A_3 = 0{,}053 + 0{,}8 \cdot 0{,}522 - 0{,}522 \cdot 0{,}291 = 0{,}319 \text{ мас. частки.}$$

Завдання 4.1. Визначити кількість коксу, яка випалюється в регенераторі та повітря, яке подається в регенератор, об'єм киплячого шару та масу каталізатора для установки каталітичного крекінгу продуктивністю за сировиною (гасо-солярова фракція) G=2000 т/добу. Вихід коксу на сировину x=6%.

Завдання 4.2. Визначити коефіцієнт рециркуляції ізопентану при допустимому виході ізопентану при каталітичній ізомеризації н-пентану $x_{н1}$=70%, виходу газу (продукти розкладання) $x_г$=2% за одноразове пропускання.

Завдання 4.3. Визначити тривалість реакції крекінгу газойлевої фракції при температурі t_2=550°С, якщо тривалість крекінгу газойлевої фракції при температурі t_1=400°С τ_1=50 хвилин. В обох випадках беруть однакову глибину розкладання.

Завдання 4.4. Визначити швидкість реакції крекінгу газойлевої фракції при температурі t_2=520°С, якщо швидкість реакції при температурі t_1=470°С становить x_1=0,33% (мас.)/хв. В обох випадках беруть однакову глибину розкладання.

Завдання 4.5. Визначити вихід газу в процесі коксування (в киплячому шарі каталізатора) гудрону нафти, якщо вихід газойлю (фракції 205-500°С) A_3=0,277 мас. частки; температура процесу t=510°С.

РОЗДІЛ 5. РОЗДІЛЕННЯ ТА ПЕРЕРОБКА ГАЗІВ

5.1. Підготовка газів, промислова сепарація

Збирання газу та газового конденсату зі свердловин на промислах відбувається за однією з таких схем: лінійною, кільцевою або груповою. Конкретний вибір схеми збирання газу залежить від багатьох причин, серед яких геологічні умови родовища, склад та властивості продукції, яка видобувається, газових свердловин, способу підготовки газу та газового конденсату до транспортування, вимог споживачів та інших факторів. Кожна газова свердловина з'єднується з газозбірними колекторами газопроводами-шлейфами. Газозбірні колектори з'єднують газопроводи-шлейфи з установками комплексної підготовки газу (УКПГ). За наявності на родовищі декількох УКПГ їх з'єднують між собою сполучними газопроводами. Найбільше застосування на нових газових і газоконденсатних родовищах одержала централізована система збирання. Газ і газовий конденсат від групи свердловин по індивідуальних газопроводах-шлейфах надходять на УКПГ, потім після підготовки на кожній УКПГ потрапляють у газозбірний колектор і далі на головні спорудження (ГС). Необхідно зазначити, що на перших стадіях розроблення газових родовищ широко застосовувалися індивідуальні схеми збирання газу, коли на кожну свердловину встановлювали свій комплекс устаткування для підготовки газу. Така схема збирання газу відрізнялася високим ступенем надійності, тому що вихід з ладу однієї індивідуальної установки не припиняв роботи всієї системи. Однак через ряд суттєвих недоліків (велика металоємність та розгалуженість об'єктів, підвищена чисельність обслуговуючого персоналу, складна система водо- і теплопостачання) така система сьогодні не застосовується.

На сучасних газових родовищах система збирання і підготовки газу містить такі спорудження: установку попередньої підготовки газу (УППГ), УКПГ і ГС [24]. Це загальна схема, тому що залежно від характеру родовища (газове або газоконденсатне) та інших факторів процеси підготовки газу можуть в основному зосереджуватися на УППГ, УКПГ або на УКПГ і ГС. Наприклад, якщо родовище газове, то вся підготовка газу зосереджується на УКПГ, а на УППГ здійснюють тільки вимірювання обсягів продукції, що отримано з кожної газової свердловини. На газоконденсатних родовищах на УППГ здійснюють не тільки вимірювання обсягу продукції кожної свердловини, а й часткове відділення вологи та конденсату.

При промисловій підготовці газу в основному для видалення вологи та конденсату застосовують три технологічні процеси: низькотемпературну сепарацію (НТС), абсорбційне та адсорбційне осушення [25-30]. Сфери застосування кожного з цих технологічних процесів визначаються конкретними умовами кожного газового родовища. Так, для підготовки газу

на газових родовищах для видалення вологи широко застосовують абсорбційне, а також адсорбційне осушення. За наявності в газі конденсату поряд з абсорбційним і адсорбційним осушенням, особливо в умовах північних газоконденсатних родовищ, широко застосовують низькотемпературну сепарацію (НТС), а при вмісті конденсату в газі більше 100 $см^3/м^3$ застосовують також і низькотемпературну абсорбцію (НТА). Якщо газ містить підвищену кількість сірководню та вуглекислого газу (кислі домішки), то газ додатково очищають від сірководню та вуглекислого газу на спеціальних установках, а на великих родовищах — на ГПЗ.

Основними технологічними способами підготовки газу до транспортування на газових і газоконденсатних родовищах є процеси сепарації. Принцип дії цих процесів базується на зміні фазових співвідношень газоконденсатних сумішей при зміні параметрів систем.

Зниження температури газу при постійному тиску супроводжується переходом частини вуглеводнів у рідку фазу. При цьому ступінь конденсації компонентів обернено пропорційний значенням їх констант рівноваги.

Вплив тиску на ступінь конденсації як суміші, так і окремих компонентів неоднозначний і є наслідком залежності констант рівноваги компонентів природного газу від тиску.

Низькотемпературною сепарацією називають процес отримання рідких вуглеводнів з газів шляхом однократної конденсації при знижених температурах з розділенням рівноважних газової та рідинної фаз.

Низькотемпературна сепарація здійснюється при температурах від «мінус» 15 °С у гравітаційно-інерційних сепараторах з попереднім охолодженням газу. Охолодження газу до низьких температур дозволяє більш глибоко провести видалення вологи та конденсату. Температуру газу можна знизити за рахунок ізоентальпійного або ізоентропійного розширення. Ізоентальпійне розширення газу здійснюється з використанням дросельних пристроїв, а ізоентропійне — із застосуванням турбодетандерів. Для охолодження газу та газового конденсату при НТС використовують два методи: дроселювання газу і застосування спеціальних холодильних машин. Початковий пластовий тиск практично всіх газових і газоконденсатних родовищ вищий, ніж тиск у газопроводі, призначеному для транспортування підготовленого газу. Тому при підготовці газу до транспортування тиск газу знижують дроселюванням. Метод дроселювання базується на «дросель-ефекті» Джоуля-Томсона. Суть цього ефекту полягає в зміні температури газу при зниженні тиску на дроселі, тобто на місцевій перешкоді потоку газу. При позитивному ефекті Джоуля-Томсона газ у процесі дроселювання охолоджується, а при негативному — нагрівається. Для природного газу, що складається в основному з метану, ефект Джоуля-Томсона позитивний, тобто відбувається з охолодженням газу. Для дроселювання газу перед входом у сепаратор встановлюють дросель, тобто пластину з вузьким прохідним отвором. Дроселювання газу широко застосовують при низькотемпературній сепарації через простоту пристрою дроселя та відсутність складного

холодильного устаткування. Однак дроселювання ефективне для охолодження газу тільки при певному пластовому тиску газової свердловини. Для досягнення необхідного ступеня зневоднювання необхідний достатній перепад тиску між мережею збирання родовища та колектором розподілу газу по газопроводах. Для задовільної роботи установок необхідний перепад тиску 6-7 МПа. Значення цього перепаду визначається, з одного боку, пластовим тиском свердловин, з іншого боку — тиском, встановленим для вихідного колектора газопроводів, який зазвичай постійний, а тиск у свердловинах поступово знижується. Внаслідок цього з часом «дросель-ефект» не забезпечує одержання низьких температур сепарації, а отже, необхідну точку роси як по воді, так і по важких вуглеводнях. Тому застосування дроселювання на пізніх стадіях розроблення родовища неефективно в результаті падіння тиску газу. У цьому випадку для охолодження газу до низьких температур обробки перед сепарацією установки простої сепарації доповнюють спеціальними холодильними машинами. Застосування таких машин дозволяє вести підготовку газу до кінця розроблення родовища, але при цьому зростають (приблизно в 2-2,5 рази) капітальні вкладення в облаштування промислів. Як холодоагент застосовують аміак, пропан та інші низькокиплячі речовини. Для запобігання утворення гідратів у сирий газ вводять водяний розчин гліколей.

Типова схема установки низькотемпературної сепарації (УНТС) подана на рис.41. Сирий газ зі свердловин надходить у перший ступінь сепарації *С-1*, де відділяється рідинна фаза (пластова вода з розчиненими інгібіторами та сконденсований вуглеводневий конденсат). Відсепарований газ направляється до рекуперативних теплообмінників для рекуперації холоду з дросельованих потоків газу та конденсату. Для попередження гідратоутворення в потік газу перед теплообмінниками впорскують моно-, діетиленгліколь або метанол. За наявності вільного перепаду тиску (надлишкового тиску промислового газу) охолоджений газ із теплообмінників надходить у розширювальний пристрій (дросель або детандер). За відсутності вільного перепаду тиску газ направляють у випарник холодильного циклу, де використовується зовнішній холодоагент, наприклад зріджений пропан. Після охолодження в розширювальному пристрої або

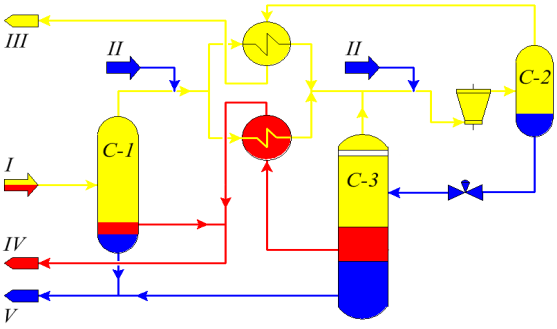


Рисунок 41 - Принципова технологічна схема УНТС:
I - сирий газ; *II* - діетиленгліколь; *III* - відсепарований газ; *IV* - конденсат на УСК; *V* - розчин інгібітору та гліколь на регенерацію

випарнику газ надходить у низькотемпературний сепаратор *С-2*, де з потоку газу відділяються рідкі вуглеводні, що сконденсувалися, і водяний розчин інгібітору гідратоутворення. Газ із сепаратора *С-2* через теплообмінник подається в магістральний газопровід. Рідка фаза через дросель надходить у трифазний сепаратор *С-3*, звідки газ вивітрювання ежектором повертається в основний потік. Водяний розчин інгібітору, відведений знизу сепаратора *С-3*, направляється на регенерацію, а вивітрений конденсат через теплообмінник направляється на стабілізацію до установки стабілізації конденсату (УСК).

До основних факторів, які суттєво впливають на ефективність роботи УНТС, належать склад сировинного газу, температура, тиск, ефективність устаткування та число ступенів сепарації.

Вплив складу сировинного газу такий: чим важчий склад вихідної суміші (чим більша середня молекулярна маса газу), тим вищий ступінь отримання рідинних вуглеводнів. Однак, починаючи з деякого складу (середня молярна температура кипіння близько «мінус» 133 °С, молекулярна маса приблизно $M \approx 22$), обважнення складу вихідної суміші практично не виявляє впливу на ступінь отримання компонентів C_{5+}. Підвищення ступеня добування рідких вуглеводнів з легких вихідних сумішей іноді досягають, використовуючи метод сорбції в потоці, тобто здійснюють упорскування в потік вихідної суміші стабільного конденсату або інших вуглеводневих рідин на деякій відстані від сепаратора. Таким чином, збільшується вага суміші, а отже, і підвищується ступінь отримання компонентів C_{5+}.

Температуру газу на УНТС обирають, виходячи з необхідної точки роси для транспортування газу по трубопроводу в однофазному стані. Для легких газів ($M \leq 22$, середня молекулярна температура кипіння «мінус» 156-133 °С) зниження температури сепарації від 0 до «мінус» 40 °С забезпечує істотне зростання ступеня отримання компонентів, які утворюють конденсати. Для жирних газів ($M > 22$, середня молекулярна температура кипіння більше «мінус» 133 °С) вплив температури на ступінь отримання рідких вуглеводнів незначний. Таким чином, чим легший склад вихідної суміші, тим більш низька температура потрібна для виділення рідких вуглеводнів на УНТС для досягнення заданої точки роси.

Тиск сепарації визначається тиском магістрального трубопроводу та у межах звичайно використовуваних тисків (5,0-7,5 МПа) мало впливає на ступінь отримання компонентів C_5 і вище. Більш важливий вільний перепад тиску, що дозволяє досягати низьких температур сепарації. У період зниження пластового тиску ефективність роботи УНТС підтримується на колишньому рівні за рахунок уведення дотискувального компресора та зовнішнього холодильного циклу.

На ефективність роботи УНТС впливає джерело холоду, яке використовується. У процесі тривалої експлуатації свердловин і при зниженні пластового тиску заміна ізоентальпійного розширення (дроселювання) на ізоентропійне (розширення в детандерах) дозволяє ефективніше

використовувати вільний перепад тиску і при тому самому перепаді тиску під час детандування потоку досягати більш низьких температур сепарації. На пізніх стадіях експлуатації свердловин, коли вільний перепад тиску практично відсутній, на ефективність роботи УНТС будуть впливати обраний холодоагент, його витрата у випарнику і поверхня теплообміну.

На газоконденсатних родовищах під час підготовки до транспортування використовують дво- та триступеневі схеми НТС (рис.42). При однакових параметрах (тиск і температура) останнього ступеня охолодження чим менше число ступенів сепарації, тим більший вихід рідкої фази та менший вміст вуглеводнів C_{5+} у товарному газі. Але при одноступеневій сепарації надмірно високі втрати компонентів газу з вуглеводневим конденсатом. Збільшення ступенів сепарації підвищує чіткість розділення газової та рідкої фаз.

УНТС виправдовують себе на початкових стадіях експлуатації свердловин або на невеликих родовищах, коли більш складні установки не встигають себе окупати. Зарубіжний досвід свідчить про доцільність заміни УНТС на великих родовищах на процеси низькотемпературної конденсації, що проводяться при суттєво більш низьких температурах («мінус» 90-120 °С) з розділенням вуглеводневих сумішей на вузькі фракції або індивідуальні вуглеводні [24, 25, 30].

Рисунок 42 - УНТС Гнідинцівського ГПЗ (ВАТ «Укрнафта»)

5.2. Очищення та осушення вуглеводневих газів

Сірководень і вуглекислий газ є кислими корозійно-агресивними компонентами горючих газів, які у вологому середовищі сприяють внутрішній корозії труб і устаткування та призводять до погіршення паливних якостей газу. Тому ці домішки слід видаляти перед транспортуванням і переробкою горючих газів.

Волога, що втримується в газі, викликає різні ускладнення в роботі

газової апаратури. Пари води в умовах промислової підготовки і під час транспортування здатні конденсуватися та, що особливо небезпечно, утворювати тверді кристалогідрати, які призводять до виникнення аварійних ситуацій.

Тому горючі природні гази, крім очищення від кислих компонентів, обов'язково осушують до припустимих норм. На практиці про вологовміст горючих газів роблять висновки за їх точкою роси, розуміючи під цим терміном температуру, нижче за яку водяна пара конденсується (випадає у вигляді «роси»).

Очищення вуглеводневих газів від сірководню та вуглекислого газу

Для очищення горючих газів від кислих компонентів або одного з них промислове застосування знайшли такі основні процеси:

- абсорбційні, що базуються на використанні рідких поглиначів – фізичних або хімічних абсорбентів або їх сумішей (комбінованих абсорбентів);
- адсорбційні, з використанням твердих поглиначів (активоване вугілля, природні або синтетичні цеоліти);
- окислювальні, що базуються на хімічному перетворенні сірчистих сполук (сірководню та меркаптанів) в елементарну сірку або комбінованому використанні процесів лужного очищення газів і каталітичної окислювальної регенерації лужного розчину.

У фізичних абсорбційних процесах як абсорбенти застосовують діметиловий ефір поліетиленгліколю (селексол-процес), пропіленкарбонат (флюор-процес), трибутилфосфат (естасольван-процес), ацетон, метанол (ректізол-процес) та інші. На відміну від хемосорбційних способів методом фізичної абсорбції можна поряд із сірководнем і двооксидом вуглецю добувати сіркооксид вуглецю, сірковуглець, меркаптани, а іноді й поєднувати процес очищення з осушенням газу. Тому в деяких випадках (особливо при високих парціальних тисках кислих компонентів і коли не потрібне тонке очищення газу) більш доцільно з економічних міркувань використовувати фізичні абсорбенти, які в порівнянні з хімічними відрізняються суттєво більш низькими витратами на регенерацію. Як хімічні абсорбенти (хемосорбенти) широко використовують аміни, луги, аміак, карбонат калію. Обмежене застосування цих абсорбентів обумовлене підвищеною розчинністю вуглеводнів у них, що знижує якість одержуваного кислого газу. З комбінованих абсорбційних процесів, що використовують як поглинач суміш фізичних і хімічних поглиначів, найбільше практичне поширення одержав сульфінол-процес із використанням сульфолану та дизопропаноламіну. У вітчизняній газовій промисловості та нафтопереробці переважне застосування одержали процеси етаноламінового очищення горючих газів. З амінів найбільше застосовується в нашій країні моноетаноламін (МЕА), а за кордоном — діетаноламін (ДЕА). Серед амінів МЕА більш дешевий і має такі переваги, як висока реакційна здатність, стабільність, висока поглинальна ємність, легкість регенерації. Однак ДЕА перевершує МЕА за такими показниками, як вибірковість, пружність парів, втрати внаслідок

унесення та хімічних незворотних взаємодій, енергоємність стадії регенерації та деякими іншими.

При виборі концентрації розчину аміну враховують, що використання амінових розчинів високих концентрацій надає можливість зменшити об'єм циркулюючого розчину і внаслідок цього скоротити витрати на перекачування розчину, однак призводить до ряду небажаних явищ:

- підвищується кількість поглинених кислих компонентів в одиниці маси розчину, що приводить до надмірного підвищення температури аміну за рахунок збільшення сумарного теплового ефекту;
- підвищується температура кипіння розчину, а отже, збільшується витрата пари на регенерацію;
- збільшується в'язкість розчину, внаслідок чого знижуються коефіцієнти масо- і теплопередачі та підвищуються енерговитрати на циркуляцію розчину (крім того, в'язкі розчини амінів мають більшу схильність до спінювання;
- збільшується пружність парів амінового розчину, що призводить до зростання втрат за рахунок випаровування;
- концентровані розчини алканоламінів мають більшу розчинювальну здатність стосовно вуглеводневих компонентів газу, що одночасно приводить до виділення додаткової кількості теплоти в абсорбері й підвищення навантаження на експанзер.

Зниження температури абсорбції призводить до підвищення добування цільових компонентів, але знижує селективність процесу внаслідок зростання розчинності вуглеводнів в амінових розчинах і збільшує ймовірність гідратоутворення. Підвищення температури збільшує селективність процесу стосовно кислих компонентів, але може привести до зростання залишкового вмісту кислих компонентів в очищеному газі. Крім того, підвищення температури приводить до збільшення вологовмісту очищеного газу, що, в свою чергу, передбачає підвищення витрат гліколю на подальше його осушення і збільшує енерговитрати на регенерацію осушувача.

Підвищення тиску при незмінних температурі й концентрації аміну збільшує ступінь очищення газу від кислих компонентів, тому що зростає рушійна сила процесу. Тому якщо необхідно очищати газ низького тиску, то доцільно попередньо його компримувати.

Стадію абсорбції кислих газів розчинами амінів проводять при тиску 2-7 МПа та температурі 25-40 °С, а регенерацію – при температурі близько 130 °С та тиску 0,15-0,2 МПа. Концентрація амінів у водному розчині становить МЕА 15-20% (мас.) та ДЕА 25-30% (мас.) відповідно [14].

Етаноламінове очищення горючих газів проводиться на установках (рис.43, 44), що складаються з абсорбера *К-1* та десорбера *К-2* колонного типу (обладнаного відповідно 20 і 15 тарілками) і допоміжного устаткування. У нижню частину абсорбера *К-1* під глуху тарілку надходить вихідний газ, протитечією контактує зі спадаючим потоком розчину МЕА. З верху *К-1* через краплевідбійник відводиться очищений газ, а знизу – насичений розчин МЕА, який нагрівається в теплообміннику до температури 80-90 °С та

надходить у верхню частину десорбера *К-2*. Зверху *К-2* відводяться H_2S та CO_2, знизу — регенерований розчин МЕА. Частина цього розчину підігрівається в паровому кип'ятильнику та повертається в десорбер для підведення тепла, а решта охолоджується в теплообміннику і холодильнику та подається на верх абсорбера *К-1*. На верхню тарілку десорбера *К-2* подається із сепаратора *С-2* після конденсації в конденсаторі-холодильнику як зрошення водний конденсат, який був виведений з верху *К-2* разом із кислими газами.

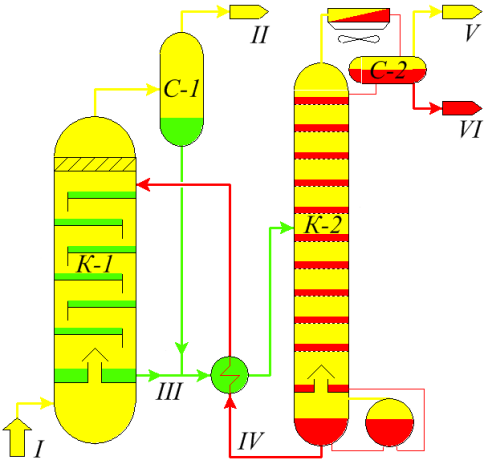


Рисунок 43 - Принципова схема установки очищення газів від кислих домішок:
I - сировинний газ; *II* - очищений газ; *III* - насичений розчин аміну; *IV* - регенерований розчин аміну; *V* - кислі гази; *VI* - водний конденсат

Перевагами адсорбційних методів очищення перед абсорбційними є висока поглинальна здатність адсорбентів навіть при низьких парціальних тисках компонентів, що добуваються, і можливість поєднувати тонке очищення газу від сірководню, діоксиду вуглецю та сіркоорганічних сполук з глибоким осушенням газу (навіть до точки роси газу по волозі «мінус» 70 °С при очищенні та осушенні газу на цеолітах). Недоліками процесів адсорбційного очищення газу є відносно високі експлуатаційні витрати та напівперіодичність процесу, у зв'язку з чим ці процеси частіше використовують для тонкого очищення газу від залишкових кількостей кислих компонентів після попереднього очищення методом абсорбції.

Рисунок 44 - Модель абсорбційної установки очищення газів від кислих домішок

Каталітичні методи очищення газу від кислих компонентів застосовують у тих випадках, коли у вуглеводневому газі наявні сполуки, що недостатньо повно відділяються за допомогою рідких поглиначів або адсорбентів (сірковуглець, сульфіди, дисульфіди, тиофен).

Осушення вуглеводневих газів

Осушення вуглеводневих газів можна здійснити абсорбцією або адсорбцією. Переваги рідких поглиначів у порівнянні з твердими сорбентами полягають у наступному: низькі перепади тиску в системі; можливість осушення газів, що містять речовини, які отруюють тверді сорбенти; менші капітальні та експлуатаційні витрати. Однак ступінь осушення, а отже, і депресія точки роси (різниця температур точок роси вологого та осушеного газу) при застосуванні рідких поглиначів менший, ніж під час використання твердих сорбентів.

У газовій промисловості для осушення природних газів найбільш широко використовують абсорбційний процес із застосуванням переважно як абсорбент висококонцентрованих розчинів гліколів — діетиленгліколю (ДЕГ) і триетиленгліколю (ТЕГ). Останнім часом застосовують також пропіленгліколь (ПГ). За такими показниками, як леткість, і, отже, витрата абсорбенту, осушувальна здатність, схильність до піноутворення, стійкість до окиснення і термічного розкладання, корозійна активність і деяким іншим, ДЕГ і ТЕГ більш кращі й тому знаходять в абсорбційних процесах осушення газів переважне застосування в порівнянні з моноетиленгліколем. Процес осушення газів передбачає дві стадії: абсорбцію та десорбцію вологи – і здійснюється відповідно у двох апаратах колонного типу з тарілками (або насадками) — абсорбері та десорбері (рис.45).

Рисунок 45 - Установка осушення природного газу
Гнідинцівського ГПЗ (ВАТ «Укрнафта»)

На ефективність процесу осушення впливають термодинамічні параметри (тиск, температура контакту), природа абсорбенту і його концентрація [28].

Підвищення тиску знижує вологовміст газу і, отже, зменшує кількість розчину, яку необхідно подавати на осушення для одержання газу із заданою точкою роси. Найчастіше абсорбційне осушення вуглеводневих газів проводиться при помірно підвищеному тиску 2-6 МПа.

Значною мірою осушення залежить від температури контакту газу з абсорбентом. Підвищення температури контакту збільшує парціальний тиск води над абсорбентом і тим самим підвищує точку роси газу, який осушується. При зниженні температури контакту спостерігається зворотний ефект. Як правило, абсорбційне осушення проводиться при температурі осушуваного газу близько 20 °С і не вище 45-50 °С.

Значну роль у процесі осушення газу має концентрація абсорбенту. Чим менше води утримується в абсорбенті, тим нижча точка роси газу, який осушується. Зазвичай для осушення газів, що мають температуру 0-40 °С, застосовують розчини з вмістом ДЕГ 90-98,5% (мас.) або ТЕГ 95-99% (мас.) відповідно. Газ, що має температуру вище 40 °С, осушується ДЕГ або ТЕГ з концентрацією 98,5-99,8% (мас.). При осушенні газів, охолоджених до «мінус» 30-40 °С, методом упорскування в теплообмінники, використовують розчини моноетиленгліколю з концентрацією 75-85% (мас.) для зниження температури замерзання абсорбенту.

Істотний вплив на процес осушення чинить глибина регенерації розчину поглинача, насиченого водою. При концентрації регенерованих розчинів 96-97,5% (мас.) застосовується десорбція при тиску вище атмосферного. Більш концентровані розчини гліколів можна одержати за рахунок проведення регенерації під вакуумом, з подачею віддувочного газу (очищеного та осушеного природного газу або будь-якого інертного газу) та використанням азеотропної перегонки. Регенерації гліколів під вакуумом проводиться при залишковому тиску 0,06-0,08 МПа. У цьому разі регенерацією ДЕГ при температурі 120-150 °С досягається концентрація регенерованого розчину 98,5-99,3% (мас.), а регенерацією ТЕГ при температурі 204 °С — 99,5% (мас.) відповідно. Депресія точки роси в цих випадках досягає 50-70 °С. Віддувочний газ, який подається до десорбера, знижує парціальний тиск водяної пари і забезпечує одержання концентрації розчину гліколю до 99,8% (мас.). Витрата газу для відпарювання становить 10-60 $м^3/м^3$ гліколю. Враховуючи, що ТЕГ має більш високу температуру розкладання, його можна нагрівати при атмосферному тиску до більш високої температури, ніж ДЕГ, та одержати більш концентрований розчин, що забезпечує кращу депресію точки роси. Для підвищення глибини регенерації можна застосовувати азеотропну перегонку, тобто вводити низькокиплячі речовини, які утворюють з водою азеотропні суміші (бензол, толуол, ксилол та інші). Їх вводять у кількості не більш 10% від маси абсорбенту через перфоровану трубу під рівень гарячого розчину гліколя. Температура кипіння створеного азеотропа нижче температури кипіння води, що дозволяє підвищити концентрацію регенерованого гліколю до 99,9% (мас.) і досягати точки роси осушеного газу «мінус» 75 °С.

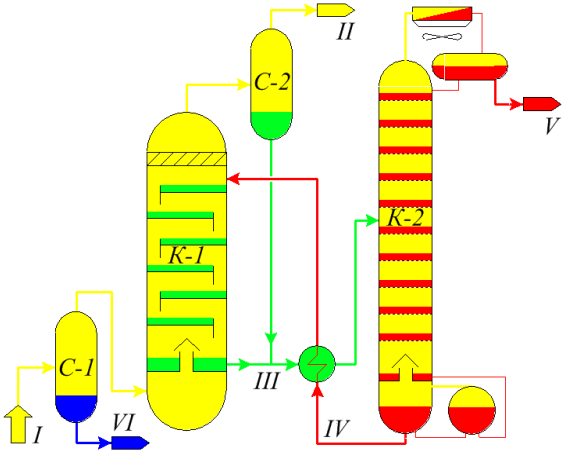


Рисунок 46 - Принципова схема установки осушення природного газу гліколями:
I - сирий газ; *II* - осушений газ; *III* - насичений гліколь; *IV* - регенерований гліколь; *V* - конденсат води; *VI* - конденсат вуглеводнів і води

Принципова схема установки осушення газів (УОГ) гліколями подана на рис.46.

Сирий газ після проходження сепаратора *С-1* і відділення краплинної вологи надходить у тарілчастий абсорбер *К-1*, який зрошується зверху гліколем. Природний газ направляється з верхньої частини абсорбера до сепаратора *С-2* для вловлювання бризок і запобігання віднесення гліколю з потоком осушеного газу. У процесі контакту фаз на тарілках гліколь насичується вологою та відводиться знизу абсорбера *К-1*, направляється на регенерацію через теплообмінник, у якому підігрівається зворотним потоком регенерованого абсорбенту. Підігрітий гліколь надходить у середню зону десорбера-регенератора *К-2*. Нижня вичерпна частина регенератора обігрівається парами кип'ятильника. Пари води з десорбера конденсуються в теплообмінному апараті, конденсат збирається в ємності-збірнику конденсату і частково повертається в десорбер у вигляді зрошення. Регенерований гліколь подається через теплообмінники в абсорбер.

5.3. Відбензинювання газів, низькотемпературні методи переробки газів

Загальні відомості про способи відбензинювання газів та низькотемпературні процеси переробки газів

Основними технологічними процесами ГПЗ є процеси відбензинювання з подальшим розділенням нестабільного бензину на газовий бензин і індивідуальні технічно чисті вуглеводні.

Відбензинювання — процес добування з газу нестабільного газового бензину, що містить висококиплячі вуглеводні (C_3H_8 та інші), тобто процес відбензинювання передбачає відділення метан-етанових вуглеводнів у вигляді газової суміші та виділення широкої фракції легких вуглеводнів (ШФЛВ). Потім нестабільний бензин розділяють на стабільний газовий бензин та індивідуальні технічно чисті вуглеводні або їх суміші — збагачені

фракції (пропан-бутанова, пропан-пентанова та інші).

Залежно від обсягів переробки, тиску, вмісту в газі цільових компонентів і глибини їх добування застосовують такі способи відбензинювання:

- компресійні, що базуються на стисканні газу і подальшому його охолодженні з метою конденсації групи висококиплячих компонентів, відокремлюваних у сепараторах;
- сорбційні (абсорбційно-десорбційні та адсорбційно-десорбційні), що здійснюються під тиском і при звичайних, низьких і середніх температурах;
- низькотемпературної конденсації і сепарації (НТК і НТС), в основі яких лежать процеси однократної конденсації при температурах «мінус» 10-25°С з подальшим відділенням виділеного конденсату в сепараторах гідромеханічними методами;
- низькотемпературні з використанням процесів дроселювання, конденсації та ректифікації.

Кожний з компонентів газової суміші має індивідуальні критичні параметри, при досягненні яких стають можливими фазові переходи. Це максимальні значення температури і тиску, при яких ще можливе існування двох фаз. При температурі вище за критичну існує тільки один фазовий стан, і ніякими поєднаннями інших параметрів перевести його в двофазний стан неможливо. Отже, процеси часткового або повного зрідження однокомпонентного газу можна здійснити тільки після попереднього охолодження газу до температури нижче за критичну.

На практиці частіше доводиться мати справу з багатокомпонентними газовими сумішами, в яких критичні області спостерігаються в широкому діапазоні параметрів залежно від складу.

При створенні в газовій системі параметрів, які будуть відповідати параметрам фазового переходу будь-якого компонента газової суміші, цей компонент почне конденсуватися.

З урахуванням здатності компонентів газової суміші до розчинення у вуглеводневих рідинах з початком процесу конденсації навіть одного компонента в системі збільшується кількість утвореної рідини за рахунок наявності в ній інших розчинених компонентів.

Видобування легких вуглеводнів та збагачення газової (парової) фази ними відбувається в міру зниження температури і конденсації високомолекулярних складових газової суміші. Глибина видобування цільових компонентів, які переводяться до рідкої фази, визначається відповідним значенням температури охолодження суміші визначеного складу при заданому тиску.

Зважаючи на те, що ступінь конденсації важких вуглеводнів збільшуватиметься при підвищенні тиску та зниженні температури до повного переходу в рідку фазу, а при цьому в рідину переходять і легкі компоненти, чіткість розділення газової суміші знижується.

Підвищення ефективності розділення газових сумішей стає можливим завдяки використанню низькотемпературних методів обробки, які базуються

на фізичних законах фазових переходів індивідуальних компонентів при зміні тиску і температури. Низькотемпературні процеси завдяки своїм особливостям можуть комплексно використовуватися на різних стадіях переробки газу, особливо в тих випадках, коли переробка здійснюється з отриманням широкого асортименту продуктів.

Усі низькотемпературні процеси підрозділяються на чотири групи: низькотемпературна конденсація, низькотемпературна ректифікація, низькотемпературна абсорбція і низькотемпературна адсорбція [27, 30].

Абсорбційний спосіб відбензинювання застосовують для розділення газів, які у своєму складі мають від 200 до 300 г/м^3 вуглеводнів $C_{3+вище}$ [30, 31].

Продукцією абсорбційних установок є сухий газ, паливний газ та нестабільний газовий бензин.

Найпоширенішим з абсорбційних способів відбензинювання газів на вітчизняних ГПЗ є використання **маслоабсорбційних установок (МАУ)** (рис.47). Принципова схема маслоабсорбційної установки типового ГПЗ подана на рис.48.

Осушений і очищений газ, який пройшов вхідний сепаратор *С-1*, надходить в абсорбер *К-1*, який зрошується абсорбентом — маслом, що являє собою близькі за будовою і молекулярною масою до вуглеводневих газів рідкі вуглеводні (бензинові фракції або дизельне паливо), при цьому абсорбент поглинає фракції $C_{3+вище}$, насичується ними і стікає вниз колони. Відбензинений (товарний) сухий газ, що містить метан-етанову фракцію, відводиться з верху колони *К-1* і відправляється споживачу. Насичене бензином масло подається в середню частину абсорбційно-відпарної колони (АВК) *К-2*, в якій у нижній частині відбувається відпарювання легких вуглеводнів. У верхній частині абсорбційно-відпарної колони *К-2* відбувається зміцнення пари легкокиплячими вуглеводнями. Пари, які відводяться, конденсуються в пропановому випарнику і розділяються в сепараторі *С-2*, відокремлені метан-етанові залишкові гази використовують як паливний газ.

Рисунок 47 - МАУ Качанівського ГПЗ (ВАТ «Укрнафта»)

Кубовий залишок з абсорбційно-відпарної колони *К-2* підігрівається і відводиться в середню частину десорбційної

колони *К-3*, в якій у нижній частині відбувається регенерація масла. Регенерований абсорбент відбирається знизу десорбера, охолоджується і подається на зрошення колон *К-1* та *К-2*. Пари, які відводяться з десорбера *К-3*, конденсуються і розділяються в сепараторі *С-3*, звідки частину рідини використовують як флегму, а іншу частину відводять як готовий продукт у вигляді нестабільного газового бензину або широкої фракції легких вуглеводнів.

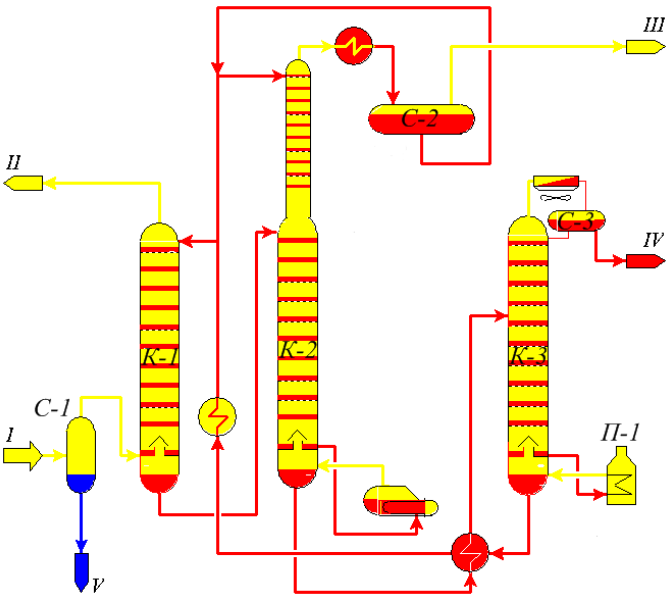


Рисунок 48 - Принципова схема маслоабсорбційної установки (МАУ):
I - сирий газ; *II* - товарний газ; *III* - паливний газ; *IV* - нестабільний газовий бензин (широка фракція легких вуглеводнів); *V* - конденсат

Процес абсорбції-десорбції в МАУ проходить при таких технологічних параметрах: абсорбція — тиск 2,5-7 МПа, температура 10-30 ºС; відпарювання паливного газу — тиск 1-3,5 МПа, температура 70-100 ºС; десорбція (регенерація абсорбенту) — тиск 0,7-1,7 МПа, температура 120-150 ºС [30, 31].

Оскільки нестабільний газовий бензин не знаходить безпосереднього застосування в народному господарстві, з нього отримують стабільний газовий бензин та технічно чисті індивідуальні вуглеводні (пропан, бутани, пентани, гексан). Тому після МАУ широка фракція легких вуглеводнів (ШФЛВ) направляється на переробку методом газофракціонування.

Низькотемпературна конденсація (НТК) — процес ізобарного охолодження газу до температур, за яких при даному тиску з'являється рідка фаза. Розділення вуглеводневих газів методом НТК здійснюється шляхом охолодження їх лише до заданої кінцевої температури при постійному тиску і складі початкового газу та супроводжується конденсацією цільових компонентів газової суміші з подальшим розділенням у сепараторах газової і рідкої фаз. Задану температуру в системі отримують під час введення розрахункової кількості холоду.

Один і той самий ступінь конденсації вихідного газу може відповідати різним комбінаціям температури і тиску процесу. З підвищенням тиску в системі ступінь конденсації при сталій температурі збільшується, а вибірковість поглинання цільових компонентів знижується. Зміна ступеня конденсації газової суміші залежно від зміни тиску і температури носить непостійний характер. В області низького тиску ступінь конденсації швидко змінюється зі зміною величини тиску. При збільшенні тиску інтенсивність конденсації знижується. Що стосується впливу температури, то ступінь конденсації компонентів збільшується зі зниженням температури найінтенсивніше лише до певного значення (залежно від складу початкового газу), нижче за яке швидкість конденсації починає сповільнюватися.

Таким чином, ступінь конденсації вуглеводнів можна збільшувати двома способами: підвищенням тиску при сталій температурі або зниженням температури при сталому тиску. Але процес конденсації при кожному зі способів зміни технологічних параметрів має свої особливості. При зростанні тиску при сталій температурі підвищення ступеня конденсації в рідку фазу разом із важкими компонентами переходить значна кількість легких компонентів, що погіршує чіткість розділення вуглеводнів. При зниженні температури при сталому тиску збільшення ступеня конденсації супроводжується підвищенням чіткості розділення легких і важких компонентів, що пояснюється більшою різницею значень леткості компонентів суміші в області низьких температур.

Для отримання майже чистих індивідуальних компонентів газу або вузьких фракцій вуглеводнів доцільним є проведення процесу при помірному тиску і низьких температурах. При цьому високої чіткості розділення вуглеводневих газів шляхом одноразової конденсації і подальшої сепарації добитися практично неможливо. Тому сучасні установки НТК поєднують низькотемпературну конденсацію з виділенням залишкових кількостей розчинених газів з рідкої фази, зокрема етану з пропан-бутанової фракції (процес деетанізації) або метану з фракції C_{2+} (процес деметанізації).

Сучасні схеми установок НТК передбачають такі стадії: стиснення (компримування) газу до тиску 3,0-7,0 МПа; осушення газу; охолодження газу в системі холодильників із зовнішнім і внутрішнім холодильним циклом до низьких температур в інтервалі до «мінус» 30-70 ºС (залежно від повноти розділення) для утворення двофазної системи; сепарація двофазної системи; розділення газорідинної суміші вуглеводнів на рідку фазу (деетанізація, деметанізация) і паливний газ, який не сконденсувався.

Блок деетанізації є необхідним елементом установок НТК, оскільки підвищений вміст пропану в сухому газі приводить до втрати товарної продукції, а підвищений вміст етану в нижньому продукті — до виробництва некондиційного пропану або пропан-бутанової фракції.

Схеми НТК класифікують за числом ступенів конденсації, за типом джерел холоду, за типом і складом цільових продуктів, що виділяються, за числом ступенів сепарації.

За числом ступенів конденсації схеми НТК підрозділяють на одно-, дво- і триступінчасті. Після кожного процесу одноразової конденсації здійснюється сепарація утвореної двофазної суміші з відведенням рідкої фази.

За типом джерел холоду схеми НТК підрозділяють на схеми із зовнішнім холодильним циклом; із внутрішнім холодильним циклом; із комбінованим холодильним циклом. Для отримання глибокого холоду використовують каскадні холодильні цикли.

Принципова схема установки низькотемпературної конденсації (НТК) із зовнішнім холодильним циклом подана на рис.49.

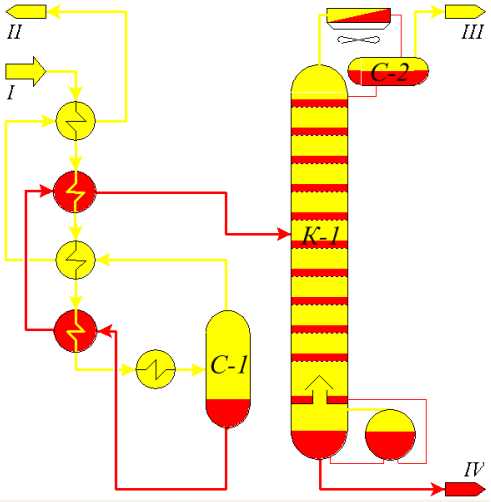


Рисунок 49 - Принципова схема установки низькотемпературної конденсації (НТК) із зовнішнім холодильним циклом:
I - сирий газ; *II* – відбензинений газ; *III* - паливний газ; *IV* - деетанізований бензин

Компримований та осушений газ охолоджується і після розділення в сепараторі *С-1* холодний відбензинений газ надходить у газопровід.

Холодний вуглеводневий конденсат після підігріву надходить у колону-деетанізатор *К-1*, де при зниженому тиску відбувається його розділення. Легка вуглеводнева фракція відділяється у верхній частині колони та охолоджується для більш повного її відділення. Верхня частина колони зрошується флегмою (охолодженою і збагаченою пропан-бутановою фракцією рідиною). Гази, які збагачені етановою фракцією, відводяться з ємності як паливний газ або технологічний газ для видобування етану. З нижньої частини колони відводиться деетанізований нестабільний бензин ($C_{3+вище}$) і прямує на установку розділення вуглеводнів. Низ колони обігрівається за допомогою пари. Режим роботи колони *К-1* регулюється залежно від складу початкової сировини, тиску, температури і складу цільового продукту.

Низькотемпературна абсорбція (НТА) — процес, який базується на відмінності в розчинності компонентів газу в рідкій фазі при низьких температурах і подальшому виділенні видобутих компонентів у десорберах, які працюють за повною схемою ректифікації.

Технологічні схеми низькотемпературної абсорбції являють собою вдосконалені маслоабсорбційні установки (МАУ), що отримали розвиток у міру збільшення потреби у вуглеводневій сировині, в яких для охолодження технологічних потоків разом із водяними (повітряними) холодильниками стали застосовувати спеціальні холодильні системи.

Ефективність роботи установки НТА в цілому та її окремих елементів залежить від набору та комбінації багатьох технологічних і конструктивних параметрів. Основними факторами, від яких залежить повнота видобування ключових елементів, є температура і тиск процесу, склад початкової сировини і вимоги до якості готової продукції, число теоретичних тарілок в абсорбері та десорбері, фізико-хімічні властивості абсорбенту та інші.

Комбінування технологічних і конструктивних параметрів установки НТА робить її досить універсальною — вона може бути використана для видобування етану і важких вуглеводнів з газів різного складу. Застосування схеми НТА дозволяє забезпечити видобування при порівняно помірному холоді етану до 40-50%, пропану до 90-95%, газового бензину — 100%.

При виборі значення робочого тиску в абсорбері НТА беруть до уваги тиск газу, який надходить на завод по магістральних газопроводах, тиск, при якому досягається оптимальне видобування товарної продукції, а також робочий тиск у магістральному газопроводі для транспортування очищеного газу споживачам.

Тиск в абсорбері на установках НТА можна підтримувати в межах тиску магістрального газопроводу, по якому газ надходить до установки.

Підвищення тиску в абсорбері призводить до збільшення видобування легких небажаних вуглеводнів (якщо процес видобування, наприклад, етану, не зумовлено необхідністю), внаслідок чого кількість газу в абсорбційно-відпарній колоні (АВК) зростає і призводить до збільшення втрат пропану і важчих вуглеводнів із сухим газом АВК.

Тиск в абсорбері на установках НТА для розділення природних газів підтримується до 5,5 МПа, для розділення нафтових газів – до 4 МПа. В окремих випадках робочий тиск в абсорберах установки НТА може становити 5,5-7,0 МПа і більше. Це пояснюється особливістю переробки високонапірного природного газу і транзитного газу, якщо переробний завод розташовано поблизу магістральних трубопроводів. Тиск в АВК підтримується в межах 1,5-1,8 МПа, в десорбері — 1,1-1,4 МПа.

Зниження температури призводить до підвищення ступеня конденсації всіх вуглеводнів, але швидкість збільшення ступеня конденсації для важких компонентів газу вища, ніж для легких. Таким чином, використовуючи низькі температури з варіацією інших параметрів процесу, можна досягти більшої чіткості розділення компонентів газової суміші. Температура в абсорбері становить «мінус» 15 ºС верху колони, «мінус» 23 ºС низу колони.

АВК працює в такому режимі: тиск у колоні 1,5-1,8 МПа, температура верху колони підтримується в межах 0-5 ºС, низу колони — 115-130 ºС.

Параметри режиму роботи десорбера такі: тиск 1,1-1,4 МПа, температура верху колони становить 80-85 ºС, низу колони — 225-228 ºС.

Зниження температури і підвищення тиску в абсорберах установок НТА дозволяє використати низькомолекулярні абсорбенти (молекулярна маса M=80-120) і забезпечити реалізацію процесу при нижчій питомій витраті абсорбенту. Це сприяє підвищенню ефективності процесу і збільшенню одиничної потужності технологічних ліній газопереробних заводів.

Оскільки процес абсорбції є екзотермічним, на установках НТА існує проблема відведення теплоти по висоті абсорбера.

Для нормалізації теплового режиму і підвищення ефективності процесу використовуються такі технічні рішення:

- відведення тепла по висоті абсорбера за рахунок проміжного охолодження насиченого абсорбенту в теплообмінниках, розташованих біля абсорбера;
- охолодження насиченого абсорбенту в теплообмінниках, розташованих всередині абсорбера;
- насичення регенерованого абсорбенту легкими вуглеводнями за межами абсорбера із відведенням тепла абсорбції перед подачею абсорбенту в абсорбер.

За результатами аналізу впливу конструктивних і технологічних параметрів на процес НТА визначено такі основні напрями вдосконалення процесу: зниження температури потоків, що надходять в абсорбер; підвищення тиску в системі абсорбції газу; насичення регенерованого абсорбенту етаном і (або) метаном за рахунок змішування абсорбенту із сухим газом абсорбера і (або) АВК; використання низькомолекулярних абсорбентів; організація процесу абсорбції і десорбції в умовах регульованого по висоті апарату відведення тепла; попереднє відбензинювання сирого газу за межами абсорбера та інші. Реалізація цих заходів дозволить значно підвищити техніко-економічні показники процесу НТА.

Технологічні схеми установок НТА складаються з:

- блоку попереднього відбензинювання початкового газу, що є блоком низькотемпературної конденсації (НТК);
- блоку НТА, де відбувається додаткове видобування вуглеводнів з газу, що пройшов блок НТК.

Принципова схема установки низькотемпературної абсорбції (НТА) подана на рис. 50.

Осушений газ надходить на установку і послідовно охолоджується зворотними потоками газу. Для попередження гідратоутворення в потік охолоджуваного газу перед холодильниками вводять розчин ДЕГа, потім газ доохолоджується пропаном; конденсат, що при цьому виділився, і насичений розчин ДЕГа розділяються в трифазному роздільнику *С-1*, з якого насичений розчин ДЕГа відправляють на регенерацію, а гази, що відділилися, надходять у нижню частину абсорбера *К-1*. Абсорбер зверху зрошується охолодженим абсорбентом. Як абсорбент використовують фракцію вуглеводнів з молекулярною масою M=140 і температурою википання 105-205 ºС. Відбензинений газ відводиться зверху абсорбера, додатково охолоджується, надходить у сепаратор *С-2*, а потім у теплообмінник.

Таким чином, процес низькотемпературної абсорбції в цій схемі забезпечується холодом, який одержується під час випаровування пропану в холодильниках-випарниках, а також рекуперацією холоду зворотних потоків газу в теплообмінниках.

Насичений абсорбент відводиться знизу колони *К-1* і надходить у збірник, а з нього в середню частину абсорбційно-відпарної колони (АВК) *К-2*. Верхня частина колони зрошується регенерованим охолодженим абсорбентом. Холодні гази вивітрювання, що складаються практично з метану й етану, надходять у теплообмінник на охолодження початкового газу. У нижній частині АВК з абсорбенту відділяються розчинені в ньому легкі гази метан і етан, а насичений розчин ДЕГа знизу колони через теплообмінник відводиться в десорбер *К-3*. Для нормалізації теплового режиму нижньої частини АВК передбачено проміжне відведення з напівглухої тарілки частини абсорбенту і його підігрів гарячим регенерованим абсорбентом.

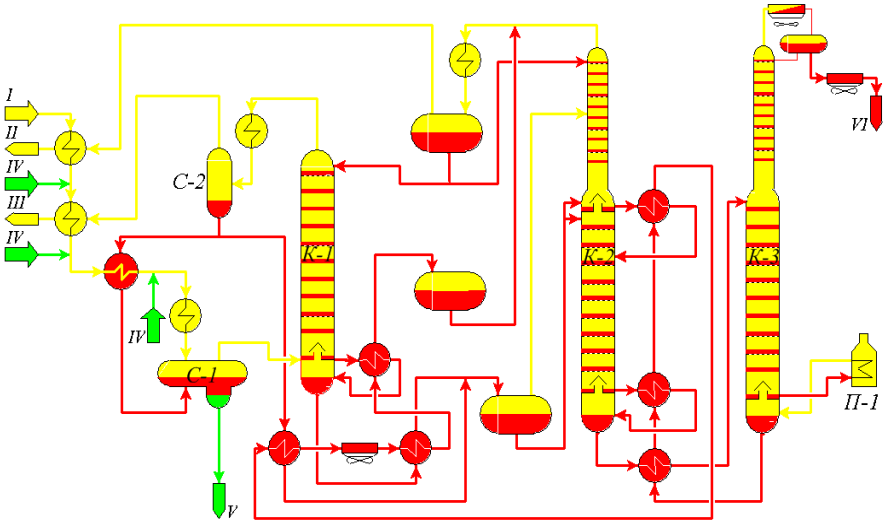


Рисунок 50 - Принципова технологічна схема установки низькотемпературної абсорбції (НТА) для відбензинювання газу:
I - сирий газ; *II* – холодні гази вивітрювання на факел; *III* - відбензинений газ; *IV* - розчин ДЕГа; *V* - насичений розчин ДЕГа на регенерацію; *VI* - широка фракція легких вуглеводнів (ШФЛВ)

Процес десорбції проходить аналогічно раніше описаному, пари широкої фракції вуглеводнів конденсуються, частина конденсату подається на зрошення верху десорбера *К-3*, а частина відводиться як готовий продукт (ШФЛВ) — нестабільний бензин, який направляють на установку стабілізації конденсату з подальшим газофракціонуванням.

Регенерований абсорбент після проходження системи теплообмінників подається на зрошування колон *К-1* та *К-2*.

Тепловий режим десорбера *К-3* забезпечується відбором з напівглухої тарілки і нагріванням частини регенерованого абсорбенту в трубчастій печі *П-1* і поверненням нагрітого абсорбенту в десорбер *К-3*.

Низькотемпературна ректифікація (НТР) — процес розділення газових сумішей при низьких температурах, який базується на охолодженні газової сировини до температури, при якій система переходить у двофазний стан, і подальшому розділенні утвореної газорідинної суміші в ректифікаційних колонах.

Процеси НТР є різновидом і удосконаленням процесів НТК. Перехід газів у рідину здійснюється при охолодженні їх до температур нижче за температуру кипіння.

Особливістю установок з використанням процесів НТР, на відміну від установок НТК, є відсутність проміжної сепарації охолодженого газу і подача його разом із конденсатом, що утворився, безпосередньо в колону ректифікації.

Процеси НТР дозволяють провести розділення з меншою витратою роботи, ніж при інших способах, розділити нестабільний бензин (ШФЛВ) на технічно чисті індивідуальні вуглеводні й одержувати одночасно стабільний газовий бензин, пропан-бутанову суміш, а також пропан, ізобутан, н-бутан, ізопентан, н-пентан та інші вуглеводні.

Вибір необхідного тиску і зниження температури газової суміші перед її розділенням сприяють повнішому переходу в рідку фазу вуглеводнів $C_{3+вище}$.

Процеси НТР проводять в області низьких температур (від «мінус» 50 ºС до «мінус» 80 ºС), їх застосовують для відбензинювання жирних газів; вони дозволяють більш повно видобувати вуглеводневі фракції (в межах 85-90% від їх вмісту в початковому газі).

У технологічній схемі процесу низькотемпературної ректифікації спочатку відбувається низькотемпературна конденсація без відділення газової фази з подачею сировини в ректифікаційну колону в двофазному стані.

Конструктивне оформлення установок НТР має ряд особливостей:

- у схемах низькотемпературної ректифікації використовуються зовнішні або внутрішні холодильні цикли;
- для підведення тепла в куб колони використовуються кип’ятильники, розміщені безпосередньо під колоною, в яких теплоносієм служить сировина, що подається на розділення, або ребойлери, в змійовик яких подається потік сировини, а тепло в колону надходить з паровою фазою, виділеною в ребойлері з кубового продукту колони.

Залежно від принципової схеми установки НТР ректифікаційні колони підрозділяють на ректифікаційно-відпарні та конденсаційно-відпарні.

У ректифікаційно-відпарних колонах газовий потік охолоджується послідовно в теплообміннику зворотним потоком сухого газу і в холодильнику, внаслідок чого він переходить у двофазний стан (частково конденсується) і без попередньої сепарації подається в середню частину колони. Верхній продукт колони проходить через конденсатор-холодильник і надходить у рефлюксну ємність, де відділяється газова фаза, а вуглеводні, що сконденсувалися, повертаються як зрошування на верх колони.

У схемах розділення вуглеводневого газу з використанням конденсаційно-

відпарних колон сирий газ охолоджується послідовно зворотним потоком сухого газу (або змішується з ним), доохолоджується в холодильниках із зовнішнім холодоагентом і надходить на розділення в сепаратор, звідки відбензинений газ виводиться з установки, а вуглеводні, що сконденсувалися, надходять на верхню тарілку колони. В цьому разі знижується навантаження на колону за рахунок відділення основної кількості сухого газу в сепараторі і є можливість використання менш дорогого обладнання з меншою продуктивністю. Перевагою ж схеми з ректифікаційно-відпарною колоною є підвищення чіткості розділення за рахунок наявності великої кількості низькокиплячих компонентів, які підвищують парціальний тиск видобутих компонентів у рідкій фазі і тим самим прискорюють процеси масообміну.

Залежно від способів створення охолодження і досягнення низьких температур застосовують одно- або двоколонну ректифікацію, одно- або двопотокову схему переробки газу.

Термодинамічно більш вигідна схема відбензинювання природного газу методом НТР з введенням сировини двома потоками. Ця схема дозволяє зменшити енергетичні витрати приблизно на 10% і здійснювати процес при вищих температурах [27, 32].

Для здійснення процесу охолодження сировинного газового потоку в схемі НТР може бути застосований холодильник із зовнішнім хладагентом (пропан, етан та інші) або дроселі та турбодетандери з метою отримання холоду за рахунок розширення технологічних потоків. У разі використання дроселювання з детандуванням газовий потік після охолодження з частковою конденсацією зворотним потоком сухого газу в теплообміннику надходить в сепаратор на розділення. Газова фаза із сепаратора надходить у турбодетандер, де за рахунок розширення охолоджується, а рідка фаза проходить через дросель. Потім газова і рідка фази об'єднуються і надходять у середину колони як живлення.

У схемах з двопотоковою подачею сировини одна частина сировини (60%) надходить без охолодження в середню частину колони, а друга частина (40%) охолоджується в рекуперативному теплообміннику зворотним потоком сухого газу, що відводиться з верху ректифікаційної колони.

Для процесів ректифікації природного газу з виділенням етанової і метанової фракцій використовується глибоке охолодження з циклом дроселювання і детандування технологічних потоків.

Застосування низькотемпературних установок з детандуванням газу дозволяє помітно знизити температуру газів перед їх розділенням і частково провести рекуперацію енергії розширення для роботи компресора, встановленого на одному валу з турбодетандером.

Принципова схема установки низькотемпературної ректифікації (НТР) з турбодетандером подана на рис.51. Очищений і осушений до низької температури точки роси («мінус» 50-80 ºС) сировинний газ ділиться на два потоки: перший основний потік послідовно охолоджується в теплообмінниках зворотним потоком відбензиненого залишкового газу, а в холодильнику —

пропаном, який випаровується.

Після охолодження в теплообмінниках до «мінус» 50 ºС газ надходить у сепаратор *С-1*, в якому відділяється конденсат і далі перетікає в роздільник *С-2*. Відокремлена газова фаза з сепаратора *С-1* надходить на розширення в детандер, де тиск знижується майже вдвічі, при цьому в результаті дросель-ефекту температура газу знижується до «мінус» 70 ºС. Охолоджена газо-рідинна суміш надходить у колону-деметанізатор *К-1*, де під тиском 2,4 МПа відбувається відділення незріджених залишкових газів (метану і домішок неконденсованих газів). У середню частину колони *К-1* надходить конденсат із сепаратора *С-2*. В результаті процесів розділення з нижньої частини колони *К-1* відводиться рідка фаза, що подається в середню частину колони-деетанізатора *К-2*, при цьому конденсат підігрівається другим потоком сировинного газу. Низ колони-деметанізатора *К-1* обігрівається парами, що утворилися у кип'ятильнику.

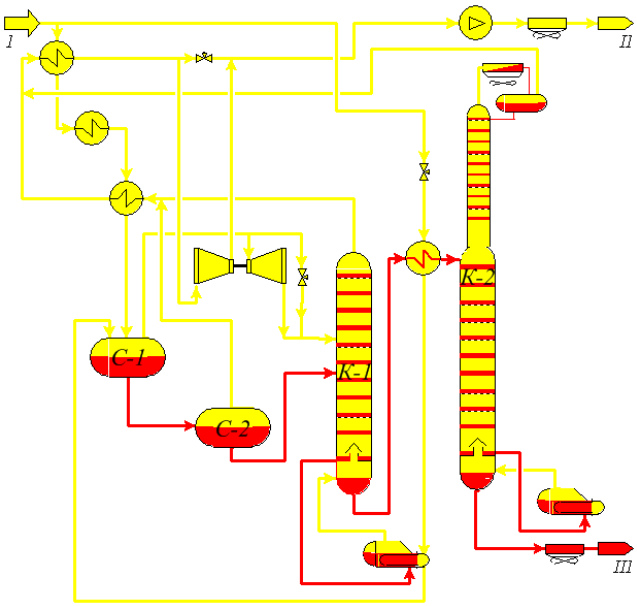


Рисунок 51 - Принципова схема установки низькотемпературної ректифікації (НТР) з турбодетандером:
I - сирий газ; *II* - відбензиненний газ; *III* – нестабільний бензин (ШФЛВ)

Гази, що відділилися в колоні, додатково охолоджуються. Конденсат, що виділився в збірнику-сепараторі *С-3*, подається як флегма на зрошення колони. Гази, що не сконденсувалися, змішуються з газами після колони-деметанізатора *К-1*, суміш відбензинених газів дотискається в компресорі й після охолодження направляється споживачам або на подальшу переробку. Низ колони-деетанізатора *К-2* обігрівається парами, отриманими в кип'ятильнику-випарнику.

Виділений у колоні-деетанізаторі *К-2* нестабільний бензин (ШФЛВ) після охолодження прямує на установку стабілізації конденсату або на подальше газофракціонування.

Низькотемпературна адсорбція (НТ-адсорбція) — процес, який базується на різній здатності компонентів газу поглинатися на твердих поглиначах.

Низькотемпературна адсорбція знайшла застосування в тих випадках, коли компоненти газової суміші мають дуже низький парціальний тиск, внаслідок чого процес видобування їх із газової суміші іншими методами є досить складним.

Процес низькотемпературної адсорбції відрізняється від усіх низькотемпературних процесів розділення газів високою селективністю, але вимагає відведення тепла (при виділенні тепла адсорбції кінетична енергія молекул збільшується, відбувається зменшення інтенсивності процесу низькотемпературної адсорбції), чіткого контролю за процесом, і є досить дорогим та використовується обмежено лише для отримання продуктів високого ступеня чистоти.

Низькотемпературна адсорбція здійснюється в апаратах із стаціонарним шаром адсорбенту — активованого гранульованого вугілля, цеоліту, гранульованого силікагелю та інших.

Поглинальна здатність активованого вугілля залежить від марки вугілля, температури і тиску газу, а також від його вологовмісту. У виробничих умовах поглинальна здатність 1 кг активованого вугілля становить до 100 г вуглеводнів. Активоване вугілля різних марок проявляє вибірковість до окремих компонентів газової суміші, при цьому в початковий період процесу активніше поглинаються компоненти з меншою молекулярною масою, а в міру насичення низькомолекулярні вуглеводні витісняються високомолекулярними. Для видобування легких вуглеводнів (пропану і бутану) перевагу віддають активованому вугіллю, для адсорбції водяної пари і важких вуглеводнів частіше використовують гранульований силікагель.

Процес низькотемпературної адсорбції газу передбачає в основному три стадії: адсорбцію, десорбцію і регенерацію (сушіння та охолодження) адсорбенту.

Останніми десятиліттями у світовій практиці застосовують установки з коротким циклом роботи, в яких задіяні два адсорбери. Тоді як один адсорбер працює в режимі низькотемпературної адсорбції газу, інший адсорбер знаходиться в режимі регенерації, при цьому цикли відрегульовані таким чином, що тривалість стадій адсорбції і регенерації однакова.

Для переробки газів із високим вмістом пропану і бутанів використовують установки із закритою системою регенерації адсорбенту, для адсорбції газів із високим вмістом пентанів і вищих вуглеводнів використовують установки з відкритою системою регенерації.

Установки з відкритою системою регенерації компактні, прості в обслуговуванні й надійні в роботі, недоліком їх є періодичність (циклічність) роботи адсорбера, а також те, що за рахунок відведення частини сирого газу (до 25% основного потоку) в систему регенерації, знижуються продуктивність установки і ступінь видобування цільових продуктів.

На установках із закритою системою регенерації досягається вищий вихід цільових продуктів, але така установка вимагає застосування додаткового компресора і складніша в експлуатації.

Принципова схема установки низькотемпературної адсорбції (НТ-адсорбції) з відкритою системою регенерації адсорбенту подана на рис.52.

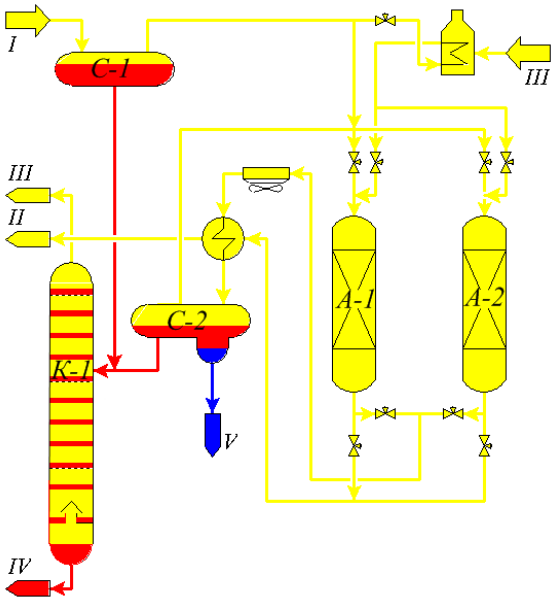


Рисунок 52 - Принципова схема установки низькотемпературної адсорбції (НТ-адсорбції) з відкритою системою регенерації адсорбенту:
I - сирий газ; *II* - відбензинений газ; *III* - паливний газ; *IV* - бензиновий конденсат; *V* – конденсат

Підготовлений газ надходить до приймального сепаратора *С-1*, де відділяється конденсат, а потім в адсорбер *А-1*, що знаходиться в режимі адсорбції.

Відбензинений газ охолоджується до температури, близької до температури навколишнього середовища, і відправляється споживачу.

Одночасно адсорбер *А-2* знаходиться в режимі регенерації адсорбенту, для чого частина потоку газу, що надходить, підігрівається і проходить зверху вниз шар адсорбенту, при цьому витісняються поглинені в попередньому режимі пари вологи і вуглеводні.

Гарячий газ охолоджується й охолоджена парогазова суміш проходить сепаратор регенерації *С-2*, в якому виділяється конденсат. Одержаний конденсат змішується з конденсатом вхідного сепаратора і подається в стабілізаційну колону *К-1*, з якої зверху відводиться паливний газ, а знизу — стабільний бензин. Гази із сепаратора *С-2* повертаються в потік сирого газу.

Унаслідок значних експлуатаційних витрат процеси низькотемпературної адсорбції використовуються в процесах переробки газу обмежено.

Сфера застосування того чи іншого процесу низькотемпературної обробки газу обумовлюється початковим складом газу, чіткістю розділення, термодинамічними умовами фазового переходу компонентів газової суміші, а також вимогами до товарної продукції.

Незважаючи на велике поширення двох основних процесів переробки газу — НТК і НТА, до сьогоднішнього часу у вітчизняній практиці немає

чіткого розмежування сфер застосування вказаних процесів для переробки газу залежно від його складу.

Процеси НТР є різновидом та удосконаленням процесів НТК і в енергетичному значенні більш вигідні, ніж процеси НТА і НТК.

НТР у порівнянні з НТК дозволяє проводити розділення вуглеводневих сумішей з отриманням чистіших індивідуальних вуглеводнів або вузьких фракцій.

Перевага НТА перед НТР полягає у тому, що розділення вуглеводневих газів можна здійснювати при помірних температурах, використовуючи як джерело холоду, наприклад пропанові випарники, застосування яких в НТР стає недостатнім, але чіткість розділення компонентів газу в цьому процесі нижча, ніж в НТР.

У порівнянні з процесами НТК і НТР процес НТА характеризується нижчим ступенем витягання етану при достатньо високому ступені витягання пропану, але дозволяє проводити процес при значно нижчих температурах (близько «мінус» 30 ºС).

Установки із застосуванням схем і процесів НТК економічно вигідніші під час видобування пропану в межах до 50% від початкового вмісту в газі, установки із застосуванням процесів НТР економічно вигідніші під час видобування пропану понад 70%, а при зниженні температури дозволяють витягувати 90% пропану і 100% вуглеводнів $C_{4+вище}$.

Схеми НТА і НТК є рівноекономічними в досить широкому діапазоні «жирності» газу — від 250 до 350-500 г/м^3.

Під час переробки газу з вмістом $C_{3+вище}$ більше 350-400 г/м^3 більш економічною стає схема НТК. При цьому оптимальна температура переробки зазначеного газу близько «мінус» 30 ºС, яка може бути одержана шляхом застосування пропанового холодильного циклу.

При переробці газу з вмістом $C_{3+вище}$ нижче 250 г/м^3 суттєво економічною також виявилася схема НТК; проте при цьому температура процесу повинна знаходитися на рівні «мінус» 60 °С.

За умови застосування пропанового холодильного циклу і необхідності максимального видобування пропану і важчих вуглеводнів єдино можливим способом переробки газу є процес НТА, за допомогою якого можна видобувати більше 90% пропану, перероблюючи газ будь-якого складу. В той же час у разі видобування як цільового продукту вуглеводнів $C_{3+вище}$ НТК практично є єдиним способом видобування до 80-85% етану при відповідному режимі.

Головна перевага процесів НТ-адсорбції полягає в можливості видобувати компоненти, частка яких у газовій сировині дуже мала, тобто в здатності видобувати компоненти, що мають низький парціальний тиск. Це важливо в тих випадках, коли вимагається одержання продуктів високого ступеня чистоти.

5.4. Переробка газів, газофракціонування

Загальні відомості про способи розділення вуглеводневих газів

Природні й нафтові гази — джерела цінної вуглеводневої сировини для нафтохімічної і хімічної промисловості. Процеси, які застосовуються для видобування з газу цільових компонентів та розділення газових сумішей, базуються на відмінності фізичних констант компонентів [26].

Джерелом вуглеводневих газів на нафтогазопереробних заводах є гази, які виділяються з нафти на установках АТ (АВТ) та утворюються під час термодеструктивних або каталітичних процесів переробки нафтової сировини, гази стабілізації нестабільних бензинів, а також нестабільний бензин, який отримано на установках відбензинювання низькотемпературними методами абсорбції, адсорбції, конденсації та ректифікації [16, 21].

Переробка газового конденсату забезпечує виробництво індивідуальних стандартних продуктів, які можуть знайти використання як сировини для отримання основних проміжних компонентів органічного синтезу — етилену, пропілену, бутадієну, ізопрену та інших. Етан, пропан, бутан також можуть бути використані як сировина виробництва поверхнево-активних речовин, синтетичних мийних засобів, розчинників, білково-вітамінних концентратів, високооктанових компонентів та інших [29].

На нафто- і газопереробних заводах для розділення вуглеводневих газів на індивідуальні або вузькі технічні фракції найбільше поширення набули такі фізичні процеси, як конденсація, компресія, ректифікація та абсорбція. Конкретний вибір схеми (послідовності) розділення, температури, тиску визначається складом початкової газової суміші, вимогами до чистоти та заданого асортименту товарного продукту [16].

Компресія і конденсація — процеси стиснення газу компресорами та охолодження його в холодильниках з утворенням двофазної системи газу і рідини. З підвищенням тиску і зниженням температури вихід рідкої фази зростає, причому вуглеводні, що сконденсувалися, полегшують перехід легких компонентів у рідкий стан, розчиняючи їх. Зазвичай застосовують багатоступінчасті системи компресії та охолодження, в яких як холодоагент використовують воду, повітря, аміак, пропан або етан. Розділення конденсату і стиснутих та охолоджених газів здійснюють у газосепараторах, звідки конденсат і газ направляють на подальше фракціонування методами ректифікації або абсорбції.

Для чіткого розділення газоподібних вуглеводнів застосовується ректифікація або поєднання ректифікації з абсорбцією, якщо виникає необхідність розділення газу, в якому багато «сухої» частини, особливо метану. В цьому разі доцільно спочатку відділити «суху» частину за допомогою абсорбції з подальшим розділенням газу, що залишився, ректифікацією [21].

Процес фракційної перегонки найбільш широко вживається для розділення вуглеводнів [25, 30].

Газофракціонування — процес розділення вуглеводневої сировини (нестабільного газового бензину) з метою отримання індивідуальних легких вуглеводнів або вуглеводневих фракцій високої чистоти, які відрізняються температурою кипіння. Процеси газофракціонування знайшли своє застосування для отримання з нафтозаводських газів та газів з установок низькотемпературної переробки індивідуальних низькомолекулярних вуглеводнів C_1-C_6 (як граничних, так і неграничних, нормальної або ізобудови) або їх фракцій високої чистоти. На газофракціонуючих установках (ГФУ) знайшло використання комбінування процесів конденсації, компресії, ректифікації та абсорбції.

Продукцією газофракціонуючих установок залежно від масштабів виробництва, складу початкової сировини, вимог до товарного газу та глибини переробки є такі вузькі вуглеводневі фракції або компоненти: метан-етанова (іноді етанова), пропанова, бутанова, ізобутанова, пентанова, ізопентанова, пропан-пропіленова, бутан-бутиленова, етан-етиленова, пентан-аміленова [16, 30]. Перспективним є також отримання гексанової фракції або ізо- і нормального гексану. Під час використання вузьких фракцій як сировини для нафтохімічних синтезів вміст основних компонентів у них повинен бути не менше 96-98%. Фракції вуглеводневих газів, які виходять з установки як кінцевий продукт, повинні відповідати технічним умовам згідно з діючими стандартами.

На практиці ГФУ класифікують за такими ознаками [3, 30]:

- за кількістю колон (одноколонні та багатоколонні);
- за режимом роботи колон (з низхідним, висхідним та змішаним тиском);
- за типом установки (газофракціонуючі (ГФУ), абсорбційно-газофракціонуючі (АГФУ), конденсаційно-ректифікаційні газофракціонуючі (КРФУ) та комбіновані установки).

Одноколонні установки отримали назву стабілізаційних та призначені для розділення нестабільного бензину на стабільний газовий бензин і зріджений газ. Виділені в процесах низькотемпературної переробки вуглеводневі конденсати мають різний склад і містять у своєму складі компоненти від етану до гексану. Перед подальшою переробкою газоконденсатна сировина проходить обробку на установці стабілізації конденсату. Звичайна установка стабілізації конденсату містить одну стабілізаційну (ректифікаційну) колону. В результаті виділяються розчинені гази, які в подальшому переробляються на зріджений газ, а також одержується стабільний бензин, який характеризується певним діапазоном температур википання фракцій, що входять до його складу, та вмістом в ньому вуглеводнів $C_{3+вище}$.

Принципова схема одноколонної установки стабілізації конденсату (УСК) подана на рис. 53. Нестабільний бензин, одержаний на одній з установок низькотемпературної переробки, подається в середню частину ректифікаційної (стабілізаційної) колони *К-1*. Унаслідок процесу ректифікації з верхньої частини колони відводиться парогазова суміш, що містить неконденсовані гази (метан та етан) і пари пропан-бутанової фракції,

які в подальшому конденсуються.

Конденсат (зріджений газ) відділяється в сепараторі *С-1*, частково відводиться як готовий продукт та частково використовується як флегма, яка подається для зрошення верхньої частини колони.

Відведені гази, які не сконденсувалися і містять підвищену частку етану, можуть бути використані як паливні або направлені на подальшу переробку.

Нижній продукт ректифікаційної колони — стабільний бензин певної марки — прямує в товарний парк, попередньо пройшовши теплообмінники, а також частково повертається у вигляді пари в нижню частину колони *К-1*, пройшовши кип'ятильник.

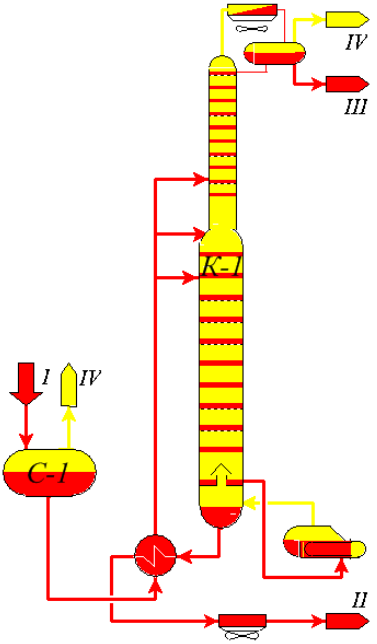


Рисунок 53 - Принципова схема установки стабілізації конденсату (УСК):
I - нестабільний бензин (ШФЛВ); *II* - стабільний бензин; *III* - зріджений газ; *IV* - гази, які не сконденсувалися

Якщо нестабільний конденсат розділяють на декілька фракцій, то використовують газофракціонуючі установки (ГФУ), в яких число ректифікаційних колон на одну менше від числа фракцій, що виділяються. Застосування в складі установок стабілізації конденсату двох послідовно включених ректифікаційних колон (деетанізатора та стабілізатора) дозволяє одержувати в першій колоні легкий газовий бензин, а в другій колоні — важкий бензин (температура википання 157-226 °С) та важку фракцію конденсату (температура википання 176-328 °С), яка служить сировиною для виробництва дизельного палива. Модель такої установки зображено на рис.54.

Рисунок 54 - Модель установки стабілізації конденсату

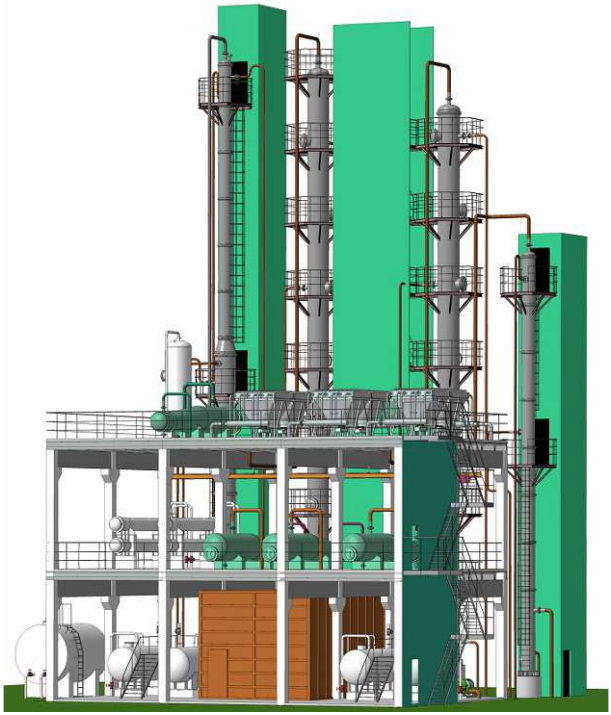


Рисунок 55 - Модель газофракціонуючої установки

На багатоколонних фракціонуючих установках (рис.55) нестабільного бензину виділяють стабільний бензин і фракції індивідуальних вуглеводнів. Для розділення суміші на *n* фракцій потрібно (*n*-1) ректифікаційних колон [3, 30].

Схеми з низхідним тиском характеризуються тим, що перетікання рідини від колони до колони відбувається під дією надлишкового тиску, а схеми з висхідним тиском — тим, що перетікання рідини від колони до колони відбувається за допомогою насосів.

Характерні особливості процесів, що проходять у газофракціонуючих установках різних типів, полягають у тому, що в ГФУ проходить ректифікація конденсатів, в АГФУ знайшли поєднання попереднє розділення газів на легку та важку фракції методом абсорбції з подальшою їх ректифікацією, а в КРФУ відбувається часткова або повна конденсація газових сумішей з подальшою ректифікацією конденсатів.

Принципова схема газофракціонуючої установки (ГФУ) подана на рис.56. Нестабільний газовий бензин (ШФЛУ), який виділяється на попередніх етапах переробки сирого газу, надходить до пропанової колони *К-1*, попередньо нагріваючись у теплообміннику за рахунок тепла кубової рідини, яка відходить з колони. У верхній частині ректифікаційної колони *К-1* виділяється і збагачується пропанова фракція, яка повністю конденсується в конденсаторі-холодильнику, зріджений газ (рефлюкс) накопичується в рефлюксній ємності і відводиться споживачу. Частина рідини з рефлюксної ємності подається як флегма на зрошування колони *К-1*.

Нижня частина пропанової колони *К-1* обігрівається парами бутану, що утворюються в кип'ятильнику за рахунок тепла конденсації водяної пари. Бутан-бензинова суміш, що відводиться з колони *К-1*, підігрівається в теплообміннику і надходить на розділення до бутанової колони *К-2*, де

відбувається розділення на стабільний бензин (нижній продукт), який після охолодження в теплообміннику та холодильнику відводиться до товарного парку. Нижня частина бутанової колони *К-2* обігрівається парами нижнього продукту, що утворюються в кип'ятильнику. Верхній продукт - зріджена бутанова суміш - збирається в рефлюксній ємності й частково подається як флегма в колону *К-2*, а частково прямує на розділення до ізобутанової колони *К-3*.

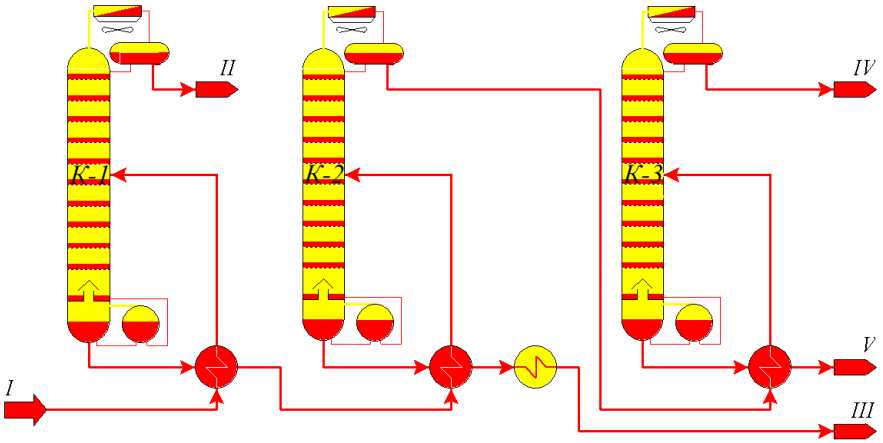


Рисунок 56 - Принципова схема газофракціонуючої установки (ГФУ):
I - нестабільний бензин (ШФЛВ); *II* - пропан; *III* - стабільний газовий бензин;
IV - ізобутан; *V* - н-бутан

В ізобутановій колоні *К-3* відбувається розділення бутанової суміші на ізобутан і н-бутан, які відводяться з верхньої і нижньої частин колони відповідно. Верхній продукт ізобутанової колони після конденсації збирається в рефлюксній ємності й подається частково як флегма в колону *К-3*, а частково прямує до товарного парку.

Нижня частина ізобутанової колони *К-3* обігрівається парами нижнього продукту. Температурний режим верху колон *К-1*, *К-2* і *К-3* обирають таким, щоб забезпечити повну конденсацію пари, яка утворюється.

Для обігрівання нижньої частини колон *К-2* і *К-3* як теплоносій, окрім водяної пари, може бути використано абсорбент (бензин) з маслоабсорбційної установки (МАУ).

Ректифікацію зріджених газів доводиться проводити при підвищеному тиску в колонах, оскільки для створення рідинного зрошування необхідно сконденсувати верхні продукти колон у звичайних повітряних і водяних холодильниках, не вдаючись до штучного холоду [16].

Орієнтовні значення режимних параметрів проведення технологічного процесу в ректифікаційних колонах ГФУ наведено в табл.7:

Таблиця 7 - Технологічні параметри роботи ректифікаційних колон ГФУ [16]

Ректифікаційна колона	Тиск, МПа	Температура, °С	
		верх колони	низ колони
Етанова	2,60 - 2,80	25 - 30	110 - 115
Пропанова	1,20 - 1,40	62 - 68	145 - 155
Бутанова	2,00 - 2,20	58 - 65	110 - 115
Ізобутанова	1,00 - 1,20	65 - 70	80 - 85
Пентанова	0,30 - 0,40	75 - 80	120 - 125
Ізопентанова	0,35 - 0,45	78 - 85	95 - 100

Зображена на рис.56 схема ГФУ є неефективною, якщо на переробку надходить газ, що збагачений метаном (гази термічного крекінгу, коксування та інші). В такому разі в рефлюксній ємності зрошення деетанізатора внаслідок високого парціального тиску метану не вдається забезпечити навіть часткове зрідження газу і колона функціонує як випарник.

Для переробки такого газу в схему ГФУ необхідно додати вузол попереднього виділення абсорбцією метан-етанової фракції. Таким чином, газ буде розділятися за схемою АГФУ. Але застосування звичайної абсорбції недостатньо ефективне, оскільки тільки абсорбцією не можна досягти чіткого розділення.

Тому в схемі АГФУ використовується фракціонуючий абсорбер (абсорбер-десорбер), який поєднує процеси абсорбції фракції C_3 і десорбції сухого газу (рис.57).

Рисунок 57 - Абсорбційно-газофракціонуюча установка (АГФУ) Гнідинцівського ГПЗ (ВАТ «Укрнафта»)

Принципова схема АГФУ для фракціонування жирного газу і стабілізації бензину каталітичного крекінгу наведена на рис.58.

Для деетанізації газів каталітичного крекінгу на установках АГФУ використовується фракціонуючий абсорбер *К-1*. Він являє собою комбіновану колону абсорбер-десорбер. У верхній частині фракціонуючого абсорбера відбувається абсорбція, тобто поглинання з газів цільових компонентів ($C_{3+вище}$), а в нижній — часткова регенерація абсорбенту за рахунок тепла, яке підводиться. Жирний газ надходить у середню частину фракціонуючого абсорбера *К-1*. Декількома тарілками вище з резервуарного парку сировинним насосом подається по одному з трьох введень (залежно від вмісту пентанових вуглеводнів) нестабільний бензин, який є основним абсорбентом і використовується для додаткової абсорбції бензинових фракцій, які виносяться із сухим газом. Як основний абсорбент на АГФУ використовується нестабільний бензин каталітичного крекінгу. Для доабсорбції віднесених сухим газом бензинових фракцій у верхню частину фракціонуючого абсорбера подається стабілізований (у колоні *К-4*) бензин. Абсорбер обладнаний системою циркуляційних зрошень для відведення тепла абсорбції (на рис.58 не показано).

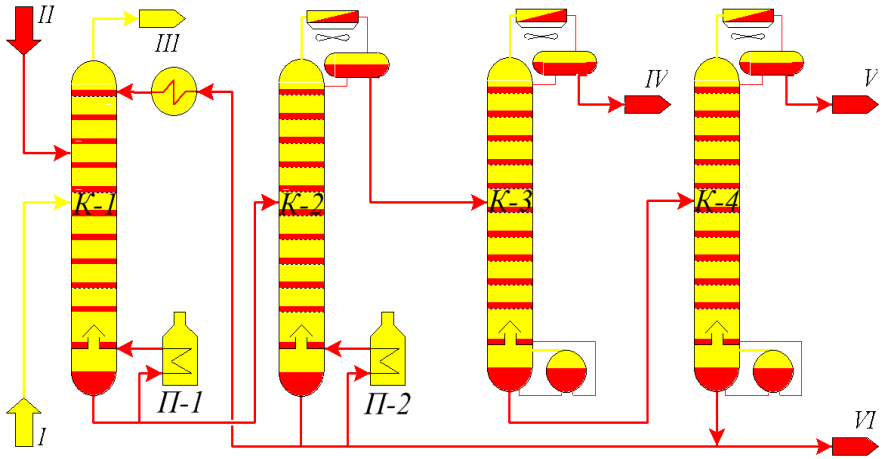


Рисунок 58 - Принципова схема абсорбційно-газофракціонуючої установки (АГФУ) для фракціонування жирного газу і стабілізації бензину:
I - очищений жирний газ; *II* - нестабільний бензин; *III* - сухий газ; *IV* – пропан-пропіленова фракція; *V* - бутан-бутиленова фракція; *VI* - стабільний бензин

Тепло в нижню частину абсорбера подається «гарячим» струменем. Зверху фракціонуючого абсорбера *К-1* відводиться сухий газ, що містить вуглеводні C_1-C_2 не більше 10-15 %, а знизу разом з абсорбентом виводяться вуглеводні $C_{3+вище}$. Деетанізований бензин, насичений вуглеводнями $C_{3+вище}$, після підігрівання в теплообміннику подається в стабілізаційну колону *К-2*,

нижнім продуктом якої є стабільний бензин, а верхнім - головка стабілізації. З верхнього продукту колони *К-2* (іноді після сіркоочищення) у пропановій колоні *К-3* виділяють пропан-пропіленову фракцію. Кубовий продукт пропанової колони розділяється в бутановій колоні *К-4* на бутан-бутиленову фракцію та залишок ($C_{5+вище}$), який поєднується зі стабільним бензином.

Технологічні параметри роботи газофракціонуючого абсорбера: тиск — від 1,2 до 2,0 МПа; температура верху колони 35 °С, низу — 130 °С, секції живлення — 40 °С.

Підвищення тиску в фракціонуючому абсорбері з 1,2-1,5 до 4,0 МПа і зниження температури з 35-40 °С до «мінус» 15-40 °С дозволяє одержати з сухого газу бутанову фракцію і забезпечити більш повне видобування пропану (вміст пропану в сухому газі — не більше 2-3 %) [20].

Принципова технологічна схема газофракціонуючої установки конденсаційно-ректифікаційного типу для розділення граничних газів наведена на рис.59.

Газ прямої перегонки очищується від сірководню розчином моноетаноламіну (МЕА) або діетаноламіну (ДЕА) в абсорбері *К-7* і подається на стискання компресором до 1,4 МПа. Компримований і нагрітий при цьому газ охолоджується і конденсується в конденсаторах-холодильниках. Головки стабілізації установок АТ і АВТ очищаються від сірководню розчином етаноламіну в абсорбері *К-8*. Газові конденсати із сепараторів *С-1*, *С-2* та *С-3* змішуються з головними фракціями установок низькотемпературної обробки, стабілізації, каталітичного риформінгу та інших, отримана суміш подається в блок ректифікації газофракціонуючої установки.

У блоці ректифікації з сировини в колоні *К-1* видаляють легкі вуглеводні (етан і частково пропан). Нижній продукт надходить у колону *К-2*, де розділяється на фракцію C_3-C_4, яка направляється на розділення у колону *К-3*, і фракцію $C_{5+вище}$, що подається до колони *К-5*. Верхній продукт колони *К-3* (пропанова фракція) виводиться з установки. Нижній продукт колони *К-3* (суміш бутану та ізобутану) розділяється в колоні *К-4* і виводиться з установки. Верхній продукт колони *К-5* (суміш пентану та ізопентану) розділяється в колоні К-6 і виводиться з установки. Нижній продукт колони *К-5* (фракція $C_{6+вище}$) виводиться з установки. Технологічна схема дозволяє також відвести з колони *К-2* зріджений газ для комунально-побутового споживання.

За необхідності продукти подають на додаткове очищення від меркаптанів розчинами лугів.

Наявність ГФУ у складі нафтопереробних і газопереробних заводів і їх склад пов'язані з виробництвом конкретних хімічних продуктів.

Упровадження установок газофракціонування на підприємствах, що переробляють газовий конденсат, не є однозначно економічно вигідним з погляду безпосередньої реалізації продуктів фракціонування. Це обумовлено загальною структурою цін на зріджені продукти переробки природного газу.

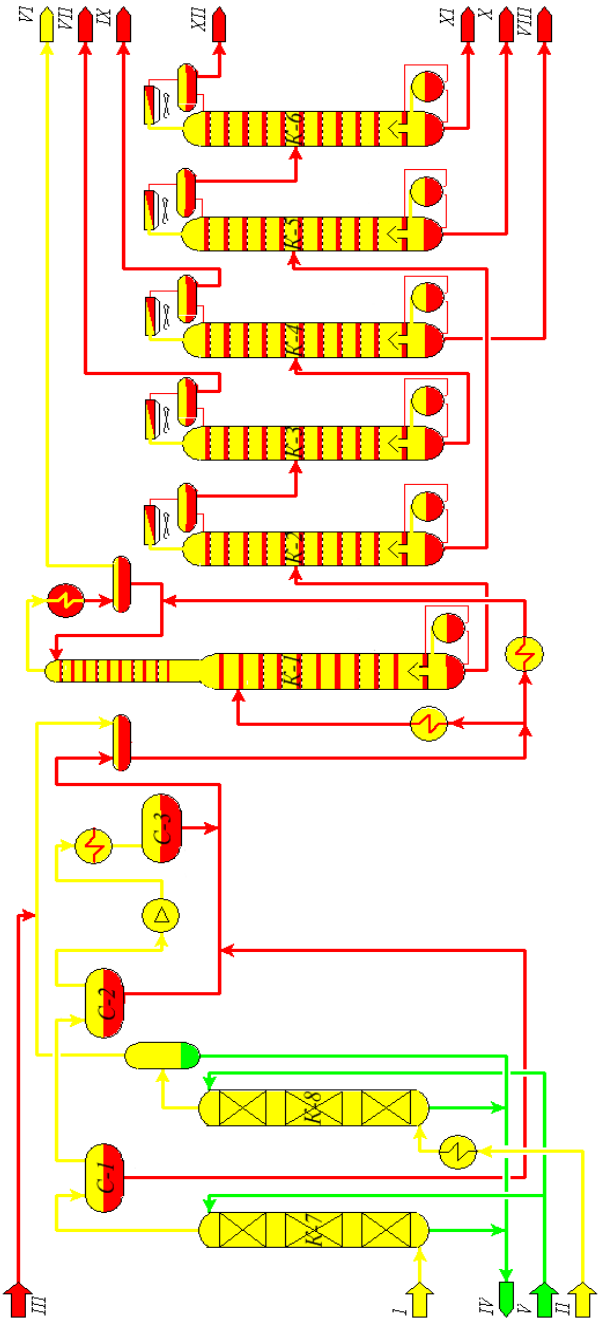


Рисунок 59 - Принципова схема конденсаційно-ректифікаційної газофракціонуючої установки (КРФУ):
I - жирний газ із АТ і АВТ; *II* - головка стабілізації АТ і АВТ; *III* - головка стабілізації риформінгу; *IV* - насичений розчин ДЕА; *V* - регенерований розчин ДЕА; *VI* - сухий газ; *VII* - пропанова фракція; *VIII* - бутанова фракція; *IX* - ізобутанові фракція; *X* - фракція $C_{6+вище}$; *XI* - пентанова фракція; *XII* - ізопентанова фракція

Ураховуючи значні капітальні, експлуатаційні й транспортні витрати, може виявитися, що випуск і реалізація індивідуальних зріджених газів є менш рентабельними, ніж проста стабілізація конденсату і реалізація сировини (конденсату, ШФЛВ і пропан-бутанової фракції). У разі інтеграції з виробництвами хімічного синтезу (поліетилену, поліпропілену, бутадієну, високооктанових компонентів та інших) впровадження установок газофракціонування може бути економічно виправдане і рентабельне. Проте у кожному конкретному випадку обґрунтування глибокого фракціонування конденсату з метою отримання індивідуальних продуктів вимагає ретельного техніко-економічного аналізу.

Витрати під час ректифікації визначаються переважно флегмовим числом та числом тарілок у колоні. Для компонентів з близькою температурою кипіння та малою відносною леткістю ці параметри особливо значні. Тому із загальних капітальних й експлуатаційних витрат на газофракціонування істотна частина (близько половини) доводиться на розділення фракцій і-C_4-н-C_4 та і-C_5-н-C_5. У зв'язку з цим на нафтопереробних і газопереробних заводах часто обмежуються фракціонуванням граничних газів без розділення фракцій C_4 і вище [32].

При виборі оптимальної схеми розділення дотримуються таких правил, орієнтуючись на схему, що забезпечує мінімальні наведені витрати:

1. Початкову суміш розділяють на такі фракції, для ректифікації яких при заданому холодоагенті і початкових термодинамічних параметрах потрібні мінімальні витрати на стиснення цієї суміші до тиску конденсації дистиляту. У багатьох випадках ця рекомендація збігається з правилом розділення початкової суміші навпіл, тобто на рівні фракції за молярною їх витратою.
2. Розділення компонентів з близькою температурою кипіння при високій чистоті продуктів проводиться останнім у схемі.

При виборі режиму роботи колони спираються на такі правила:

1. На практиці найчастіше використовують схеми з низхідним тиском.
2. При розділенні нестабільного бензину з великим вмістом бутанів може виявитись економічно вигіднішим застосування схем із висхідним тиском потоків або при низькому тиску початкової сировини — зі змішаним тиском.
3. При розділенні деетанізованого нестабільного бензину можливе застосування вже тільки двох схем: із низхідним і висхідним тиском. Тут також найбільше поширення в промисловій практиці набула перша схема, відповідно до якої з деетанізованого нестабільного бензину послідовно виділяють пропанову і бутанову фракції.

Проектні дані [32] свідчать про більшу ефективність конденсаційного методу, особливо для великих промислових установок продуктивністю 60-70 тис. т етилену за рік і вище. При цьому собівартість етилену, одержаного на установках із конденсаційним газофракціонуванням, знижується в порівнянні із собівартістю під час роботи за схемою ГФУ та АГФУ на 20%, а питомі капіталовкладення — на 35% .

Питання для самоперевірки

1. Які існують схеми збирання газу та газового конденсату зі свердловин на промислах? Від чого залежить їх вибір та які особливості застосування кожної?

2. У чому полягає промислова підготовка газів? Які для цього застосовують процеси? Вкажіть сферу їх застосування.

3. На якому принципі базуються процеси сепарації? Як впливає зміна температури та тиску на ступінь конденсації компонентів газоконденсатних сумішей?

4. Які методи застосовують для охолодження газу та газового конденсату при низькотемпературній сепарації. Поясніть технологічні основи процесу та роботу установки низькотемпературної сепарації.

5. Вкажіть основні фактори, що суттєво впливають на ефективність роботи установки низькотемпературної сепарації, проаналізуйте їх вплив та обґрунтуйте вибір значень режимних параметрів.

6. Чим викликана необхідність очищення та осушення на стадії промислової підготовки горючих природних газів?

7. Які основні процеси застосовують на промислах для очищення вуглеводневих газів від кислих компонентів? Поясніть технологічні основи цих процесів, обґрунтуйте вибір поглиначів та режимних параметрів проведення процесів.

8. Наведіть схему та поясніть роботу абсорбційної установки очищення газів від кислих домішок. Зробіть порівняльний аналіз абсорбційних, адсорбційних та каталітичних методів очищення газів.

9. Якими способами здійснюється осушення вуглеводневих газів? Як впливають на ефективність процесу осушення термодинамічні параметри (тиск, температура контакту), природа абсорбенту і його концентрація.

10. Наведіть схему та поясніть роботу обладнання установки осушення природного газу гліколями.

11. Які процеси знайшли застосування на НПЗ та ГПЗ для відбензинювання газів та розділення газових сумішей на фракції з виділенням окремих компонентів?

12. Вкажіть, за яких умов можна здійснити конденсацію цільових вуглеводневих компонентів, а також часткове або повне зрідження газових сумішей? На яких основних процесах базуються низькотемпературні методи розділення газових сумішей?

13. Наведіть схему та поясніть роботу маслоабсорбційної установки відбензинювання газу типового ГПЗ.

14. Викладіть технологічні основи процесу низькотемпературної конденсації. Поясніть, якими способами можна збільшити ступінь конденсації вуглеводнів, та вкажіть на особливості режимних параметрів роботи сучасних установок низькотемпературної конденсації.

15. Які основні блоки входять до складу установок низькотемпературної конденсації? Наведіть класифікацію сучасних установок низькотемпературної конденсації та поясніть роботу обладнання на прикладі схеми установки низькотемпературної конденсації із зовнішнім холодильним циклом.

16. На яких властивостях компонентів базується процес низькотемпературної абсорбції з метою розділення природних газів? Які установки є прототипом установок низькотемпературної абсорбції, в чому їх відмінності?

17. Вкажіть основні фактори, від яких залежить повнота видобування ключових елементів з природного газу при низькотемпературній абсорбції.

18. Поясніть схему та роботу установки низькотемпературної абсорбції для відбензинювання газу. Вкажіть та обґрунтуйте орієнтовні значення режимних параметрів роботи абсорбера, абсорбційно-відпарної колони та десорбера.

19. У чому полягає процес низькотемпературної ректифікації з метою розділення газових сумішей? Які установки є прототипом установок низькотемпературної абсорбції, в чому їх відмінності?

20. Поясніть особливості апаратурного оформлення та роботу установок низькотемпературної ректифікації з ректифікаційно-відпарними і конденсаційно-відпарними колонами.

21. З якою метою застосовується глибоке охолодження з циклом дроселювання і детандування технологічних потоків в установках низькотемпературної ректифікації природного газу? Поясніть це на прикладі схеми установки низькотемпературної ректифікації з турбодетандером.

22. Вкажіть на особливості застосування та проведення процесу низькотемпературної адсорбції. Які застосовують адсорбенти та системи їх регенерації в установках низькотемпературної адсорбції?

23. Побудуйте схему та поясніть роботу обладнання установки низькотемпературної адсорбції з відкритою системою регенерації адсорбенту.

24. Дайте визначення процесу газофракціонування. Вкажіть, що є сировиною та продукцією газофракціонуючих установок.

25. У чому полягає стабілізація газоконденсатної сировини? Наведіть схему та поясніть роботу установки стабілізації конденсату.

26. Як визначається потрібна кількість ректифікаційних колон багатоколонної газофракціонуючої установки? Вкажіть характерні особливості процесів, що проходять у газофракціонуючих установках різних типів (ГФУ, АГФУ та КРФУ). Наведіть схему та поясніть роботу типової газофракціонуючої установки.

27. Поясніть призначення, особливості апаратурного оформлення та роботу абсорбційно-газофракціонуючої установки.

28. Наведіть схему та поясніть роботу конденсаційно-ректифікаційної газофракціонуючої установки.

Приклади та контрольні завдання

Приклад 5.1. Розрахувати процес абсорбційного очищення газу, що містить водень, установки гідрокрекінгу від сірководню розчином моноетаноламіну (МЕА) за такими вихідними даними: тиск в абсорбері p=3 МПа, температура вихідного газу t_1=35 °С, температура очищеного газу t_2=40 °С, концентрація розчину МЕА $x_{\text{МЕА}}$=15% (мас.), температура регенерованого розчину МЕА t_p=42°С, кількість газу G=30000 м^3/год, глибина видалення сірководню φ=0,99.

Таблиця 8 – Розрахунок масового складу початкового газу

Компонент	Мольна маса M_i	Мольна концентрація y_i	$M_i\ y_i$	Масова концентрація $M\cdot y_i/\Sigma M_i$
H_2	2	0,700	1,400	0,179
CH_4	16	0,224	3,584	0,458
C_2H_6	30	0,022	0,660	0,084
C_3H_8	44	0,016	0,704	0,090
C_4H_{10}	58	0,008	0,464	0,059
H_2S	34	0,030	1,020	0,130
Разом		1,000	M=7,832	1,000

Густина газу за нормальних умов

$$\rho_z^0=\frac{M}{22,4}=\frac{7,832}{22,4}=0,35\ \text{кг/м}^3.$$

З урахуванням рекомендацій до значень молекулярної маси моноетаноламіну ($M_{\text{МЕА}}$=61,1), значення масової частки МЕА в розчині (x=15%) та відношення кількості молів кислих газів до числа молів МЕА (n=0,3 моль/моль) [18] визначається витрата циркулюючого розчину МЕА:

$$G_a=6,3\cdot\frac{y_{\text{H}_2\text{S}}\cdot G\cdot M_{\text{МЕА}}}{3600\cdot n\cdot x}=6,3\cdot\frac{0,03\cdot 30000\cdot 61,1}{3600\cdot 0,3\cdot 15}=21,38\ \text{кг/с}.$$

Кількість поглиненого сірководню

$$V_{\text{H}_2\text{S}}=\frac{G}{3600}\cdot\left(y_{\text{H}_2\text{S}}-(1-\varphi)\cdot y_{\text{H}_2\text{S}}\right)=\frac{30000}{3600}\cdot\left(0,03-(1-0,99)\cdot 0,03\right)=0,25\ \text{м}^3/\text{год}.$$

Густина сірководню

$$\rho_{\text{H}_2\text{S}}=\frac{M_{\text{H}_2\text{S}}}{22,4}=\frac{34}{22,4}=1,518\ \text{кг/м}^3.$$

З урахуванням значення теплового ефекту реакції взаємодії сірководня і МЕА q=1905 кДж/кг [18] визначається кількість тепла, яке виділяється при поглинанні сірководню:

$$Q_1=q\cdot V_{\text{H}_2\text{S}}\cdot\rho_{\text{H}_2\text{S}}=1905\cdot 0,25\cdot 1,518=722,94\ \text{кДж/с}.$$

За даними додатка А, рис. А.7, в залежності від відповідних температур і тиску в апараті визначаються ентальпії газу на вході в абсорбер і на виході з абсорбера: I_1=421 кДж/кг, I_2=462 кДж/кг.

Кількість тепла, необхідного для нагрівання газу, який очищується:

$$Q_2 = \frac{G}{3600} \cdot \rho_c^0 \cdot (I_2 - I_1) = \frac{30000}{3600} \cdot 0{,}35 \cdot (462 - 421) = 119{,}58 \text{ кДж/с.}$$

З урахуванням значення теплоємності розчину МЕА c=4 кДж/(кг·К) [18] підвищення температури абсорбенту:

$$\Delta t_a = \frac{Q_1 - Q_2}{G_a \cdot c} = \frac{722{,}94 - 119{,}58}{21{,}38 \cdot 4} = 7{,}06 \text{ °C.}$$

Температура насиченого розчину абсорбенту не повинна перевищувати значення 50 °С:

$$t_н = t_р + \Delta t_a = 42 + 7{,}06 = 49{,}06 \text{ °C.}$$

Таким чином, розрахована витрата циркулюючого розчину МЕА є достатньою.

Приклад 5.2. Розрахувати процес абсорбції газів термічного крекінгу, якщо в абсорбер надходить $V_н$=6000 м^3/год газу такого складу (% об.): CH_4=40; C_2H_6=12; C_2H_4=5; C_3H_8=17; C_3H_6=8; *і*-C_4H_{10}=5; *н*-C_4H_{10}=6; *і*-C_5H_{12}=4; *н*-C_5H_{12}=1; C_6H_{14}=2. Температура сирого газу на вході в абсорбер t=35 °С, абсолютний тиск p=1,5 МПа. Густина абсорбенту ρ=875 кг/м^3, молекулярна маса M=130. Кількість тарілок в абсорбері $N_{ОТ}$=12. Коефіцієнт видобування пропану φ=0,6.

Кількість сирого газу, який надходить в абсорбер:

$$G = \frac{V}{22{,}4} = \frac{6000}{22{,}4} = 268 \text{ моль/год.}$$

Кількість компонентів газової суміші, яка надходить в абсорбер:

$$G_i = G \cdot y_i ;$$

$$g_i = G_i \cdot M_i .$$

Результати розрахунків заносяться до таблиці 9.

За даними додатка А, рис. А.9, визначаються константи фазової рівноваги компонентів сирого газу при температурі t і тиску p.

За даними додатка А, рис. А.8, визначаємо фактор абсорбції пропану за заданим коефіцієнтом видобування φ і кількості тарілок в абсорбері $N_{ОТ}$.

Питома витрата абсорбенту

$$L_0 = A_3 \cdot K_3 = 0{,}6 \cdot 0{,}87 = 0{,}522 \text{ моль/моль.}$$

Визначаються фактори абсорбції для інших компонентів газової суміші:

$$A_i = \frac{L_0}{K_i} .$$

За визначеним фактором абсорбцій та кількості тарілок в абсорбері даними додатка А, рис. А.8, знаходиться значення коефіцієнтів видобування для інших компонентів газової суміші.

Кількість видобутих молей кожного компонента газової суміші:

$$G_{івид} = G_i \cdot \varphi_i ;$$

$$g_{івид} = G_{івид} \cdot M_i .$$

Витрати кожного невидобутого компонента газової суміші:

$$G_{ісух} = G_i - G_{івид} = G_i \cdot (1 - \varphi_i);$$

$$g_{ісух} = g_i - g_{івид} = G_{ісух} \cdot M_i .$$

Загальна витрата видобутої газової суміші:

$$G_{івид} = \sum G_{івид} ;$$

$$g_{івид} = \sum g_{івид} .$$

Загальна витрата сухого газу

$$G_{сух} = G - G_{вид} = \sum G_{ісух} ;$$

$$g_{сух} = g - g_{вид} = \sum g_{ісух} .$$

Витрати вихідного абсорбенту, що надходить до абсорбера:

$$L = L_0 \cdot G = 268 \cdot 0{,}522 = 140 \text{ кмоль/год},$$

$$L_M = L \cdot M_a = 140 \cdot 130 = 18200 \text{ кг/год},$$

$$L_V = \frac{L_M}{\rho} = \frac{18200}{875} = 20{,}8 \text{ м}^3\text{/год}.$$

Таблиця 9 – Розрахунок процесу абсорбції сирого газу

Компонент	Мольна маса M_i	Сирий газ			Константа фазової рівноваги K_i	Абсорбційний фактор A_i
		Мольна концентрація y_i	Мольна витрата G_i, кмоль/год	Масова витрата g_i, кг/год		
CH_4	16	0,40	107,00	1710	11,600	0,045
C_2H_6	30	0,12	32,00	960	2,530	0,206
C_2H_4	28	0,05	13,40	375	3,750	0,139
C_3H_8	44	0,17	46,00	2020	0,870	0,600
C_3H_6	42	0,08	21,40	900	0,980	0,522
і-C_4H_{10}	58	0,05	13,40	777	0,400	1,230
н-C_4H_{10}	58	0,06	16,10	935	0,280	1,860
і-C_5H_{12}	72	0,04	10,70	770	0,300	1,740
н-C_5H_{12}	72	0,01	2,68	193	0,098	5,220
C_6H_{14}	86	0,02	5,32	447	0,040	13,00
Разом			G=268	g=9087		

Продовж. табл.9

Компонент	Коефіцієнт видобування φ_i	Видобуто		Сухий газ	
		Мольна витрата $G_{i\,вид}$, кмоль/год	Масова витрата $g_{i\,вид}$, кг/год	Мольна витрата $G_{i\,сух}$, кмоль/год	Масова витрата $g_{i\,сух}$, кг/год
CH_4	0,05	5,35	86,0	101,65	1624
C_2H_6	0,19	6,10	183,0	25,90	777
C_2H_4	0,15	2,00	56,0	11,40	319
C_3H_8	0,60	27,60	121,0	18,40	810
C_3H_6	0,50	10,70	450,0	10,70	450
i-C_4H_{10}	0,98	13,10	760,0	0,30	17
$н$-C_4H_{10}	1,00	16,10	935,0	-	-
i-C_5H_{12}	1,00	10,70	770,0	-	-
$н$-C_5H_{12}	1,00	2,68	193,0	-	-
C_6H_{14}	1,00	5,32	447,0	-	-
Разом		$G_{вид}$=99,65	$g_{вид}$=5090,0	$G_{сух}$=168,35	$g_{сух}$=3997

Мольні маси сирого, видобутого та сухого газу:

$$M=\frac{g}{G}=\frac{9087}{268}=33{,}9 \text{ кг/кмоль};$$

$$M_{вид}=\frac{g_{вид}}{G_{вид}}=\frac{5090}{99{,}65}=51 \text{ кг/кмоль};$$

$$M_{сух}=\frac{g_{сух}}{G_{сух}}=\frac{3997}{168{,}35}=23{,}7 \text{ кг/кмоль}.$$

Приклад 5.3. Температура в ємності зрошення ректифікаційної колони t=40°С, склад верхнього продукту колони (% мол.): C_2H_6=0,1; C_3H_8=0,8; i-C_4H_{10}=0,06; $н$-C_4H_{10}=0,04. Визначити тиск верха колони, якщо верхній продукт необхідно повністю конденсувати.

Методом послідовних наближень за визначеною температурою за даними додатка А, рис. А.9, визначаються константи фазової рівноваги компонентів для виконання умови рівноваги за рівнянням ізотерми рідкої фази, при значенні p=1,6 МПа:

$$\sum_{i=1}^{4} K_i x_i = 1;$$

$$\sum_{i=1}^{4} K_i x_i = 2{,}34\cdot 0{,}1+0{,}906\cdot 0{,}8+0{,}45\cdot 0{,}06+0{,}35\cdot 0{,}01=1.$$

Таким чином, для повної конденсації верхнього продукту заданого складу мінімальне значення тиску p=1,6 МПа.

Приклад 5.4. До пропан-бутанової колони надходить сировина, яка має такий склад (% мол.): C_2H_6=0,05; C_3H_8=0,55; *і*-C_4H_{10}=0,25; *н*-C_4H_{10}=0,15. Тиск у колоні p=1,1 МПа. Визначити мінімальне значення температури, при якій сировина повністю знаходиться в пароподібному стані.

Методом послідовних наближень за визначеним тиском за даними додатка А, рис. А.9, визначаються константи фазової рівноваги компонентів для виконання умови рівноваги за рівнянням ізотерми парової фази, при значенні t=55 °С:

$$\sum_{i=1}^{4}\frac{y_i}{K_i}=1;$$

$$\sum_{i=1}^{4}\frac{y_i}{K_i}=\frac{0{,}05}{3{,}86}+\frac{0{,}55}{1{,}44}+\frac{0{,}25}{0{,}74}+\frac{0{,}15}{56}=1.$$

Таким чином, щоб сировина надходила в колону повністю в пароподібному вигляді, її температура повинна бути не нижче t=55 °С.

Завдання 5.1. Визначити витрату циркулюючого розчину МЕА в процесі абсорбційного очищення газу, що містить водень, установки гідрокрекінгу від сірководню розчином МЕА, якщо вміст сірководню в початковому газі $y_{H_2S}=0{,}034$ % (мол.), кількість газу G=47000 м^3/год, глибина видалення сірководню $\varphi=0{,}985$.

Завдання 5.2. Визначити температуру насиченого розчину МЕА в процесі абсорбційного очищення газу, що містить водень, установки гідрокрекінгу від сірководню розчином МЕА, якщо густина газу за нормальних умов $\rho_г^0=0{,}28$ кг/м^3, кількість поглиненого сірководню V=950 м^3/год, температура вихідного газу t_1=30 °С, температура очищеного газу t_2=41 °С, температура регенерованого розчину МЕА $t_р$=43 °С.

Завдання 5.3. Визначити кількість компонентів газової суміші, яка надходить в абсорбер, і константи фазової рівноваги компонентів сирого газу в процесі абсорбції газів термічного крекінгу, якщо в абсорбер надходить V_n=10000 м^3/год газу такого складу (% об.) CH_4=48; C_2H_6=12; C_2H_4=12; C_3H_8=18; C_3H_6=4; *н*-C_4H_{10}=4; *н*-C_5H_{12}=2. Температура сирого газу на вході в абсорбер t=32 °С, абсолютний тиск p=1,8 МПа.

Завдання 5.4. Температура в ємності зрошення ректифікаційної колони t=30 °С, склад верхнього продукту колони (% мол.): C_2H_6=0,2; C_3H_8=0,65; *і*-C_4H_{10}=0,15. Визначити тиск верха колони, якщо верхній продукт необхідно повністю конденсувати.

Завдання 5.5. До пропан-бутанової колони надходить сировина, яка має такий склад (% мол.): C_2H_6=0,15; C_3H_8=0,75; *н*-C_4H_{10}=0,1. Тиск у колоні p=1,7 МПа. Визначити мінімальне значення температури, при якій сировина повністю знаходиться в пароподібному стані.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

Основна навчальна література

1. Національна акціонерна компанія "Нафтогаз України". — Київ, 2009. — http://www.naftogaz.com/.
2. Губкин И. М. Учение о нефти. - М.: Наука, 1975. — 384 с.
3. Коршак А. А. Основы нефтегазового дела: учебник для ВУЗов / А.А. Коршак, А.М. Шаммазов. — Уфа.: ООО «ДизайнПолиграфСервис», 2001. — 544 с.: ил.
4. Химия нефти и газа: учеб. пособие для вузов / А. И. Богомолов, А. А. Гайле, В. В. Громова и др; под ред. В. А. Проскурякова, А. Е. Драбкина.— 3-е изд., доп. и испр. — СПб: Химия, 1995. — 448 с.
5. Вассоевич Н. Б. Теория осадочно-миграционного происхождения нефти // Известия АН СССР. Сер. "Геология". — 1967. — № 11. — с. 135-156.
6. Саранчук В.І. Хімія і фізика горючих копалин / В.І. Саранчук, М.О. Ільяшов, В.В. Ошовський, В.С. Білецький. - Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. – 600 с.
7. Бобрицкий Н. В. Основы нефтяной и газовой промышленности: учебник для техникумов/Н.В. Бобрицкий, В.А. Юфин. — М.: Недра, 1988. — 200 с.: ил.
8. Справочник нефтепереработчика: справочник/под ред. Г. А. Ластовкина, Е. Д. Радченко и М. Г. Рудина. — Л.: Химия, 1986. — 648 с.: ил.
9. Эмирджанов Р. Т. Основы технологических расчетов в нефтепереработке и нефтехимии: учеб. пособие для вузов / Р.Т. Эмирджанов, Р.А. Лемберанский. — М.: 1989. — 192 с.: ил.
10. Сарданашвили А.Г., Львова А.И. Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа / А.Г. Сарданашвили, А.И. Львова. — 2-е изд., пер. и доп. — М., Химия, 1980. — 256 с., ил.
11. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки: справочник / Г.Г. Рабинович, П.М. Рябых, П.А. Хохряков и др.; под ред. Е.Н. Судакова. — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1979. — 568 с., ил.
12. Мамедов Б. Б. Технологічні розрахунки процесів переробки нафти та газу: навчальний посібник. — Луганськ: Вид-во СНУ ім. В. Даля, 2008. - 246 с., іл.
13. Матеріали до розрахунків процесів та обладнання хімічних і газонафтопереробних виробництв: Навчальний посібник / Врагов А.П., Михайловський Я.Е., Якушко С.І.; за ред. А.П. Врагова. — Суми: Вид-во СумДУ, 2008. — 170 с.: іл.
14. Кузнецов А.А. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности/А.А. Кузнецов, С.М. Кагерманов, Е.Н. Судаков. - 2-е изд., пер. и доп. — Л.: Химия, 1974. — 344 с., ил.
15. Петров А.А. Углеводороды нефти. — М.: Наука, 1984. — 264 с.

16. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: учебное пособие / С. А. Ахметов, Т. П. Сериков, И. Р. Кузеев, М. И. Баязитов; под ред. С. А. Ахметова. — СПб.: Недра, 2006. — 868 с.; ил.
17. Гуревич И.Л. Технология переработки нефти и газа. Ч.1. Общие свойства и первичные методы переработки нефти и газа. — 3-е изд., пер. и доп. — М.: Химия, 1972. — 360 с.
18. Технологические расчеты установок переработки нефти: учеб. пособие для вузов / М.А. Танатаров, М.Н. Ахметшина, Р.А. Фасхутдинов и др. - М.: Химия, 1987. — 352 с.
19. Владимиров А.И. Основные процессы и аппараты нефтегазопереработки: учеб. пособие для вузов/ А.И. Владимиров, В.А. Щелкунов, С.А. Круглов. — М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. — 227 с: ил.
20. Альбом технологических схем процессов переработки нефти и газа / под ред. Б.И.Бондаренко. — М.: Изд-во РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, 2003. — 202 с., ил.
21. Смидович Е. В. Технология переработки нефти и газа. Ч.2. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов. — 3-е изд., пер. и доп. — М.: Химия, 1980. — 328 с., ил.
22. Нефтеперерабатывающая промышленность США и бывшего СССР /В. М. Капустин, С.Г.Кукес, Р. Г. Бертолусини. — М.: Химия, 1995. — 304 с.
23. Гусейнов Д.А., Спектор Ш.Ш., Вайнер Л.З. Технологические расчеты процессов переработки нефти. — М.: Химия, 1964. — 308 с.
24. Энциклопедия газовой промышленности. — 4-е изд., пер. с франц.; ред. пер. К.С. Басниев. — М.: АО ТВАНТ, 1994. — 684 с.: ил.
25. Руководство по добыче, транспорту и переработке природного газа / Д.Л. Катц, Д. Корнелл, Р. Кобаяши, Ф.Х Поеттманн, Дж. А. Вери, Дж. Р. Еленбаас, Ч.Ф. Уайнауг; пер. с англ. Ю.П.Коротаева, Г.В.Пономарева. — М.: Недра, 1965. — 676 с.
26. Бекиров Т. М. Промысловая и заводская обработка природных и нефтяных газов. — М.: Недра, 1980. — 293 с.
27. Николаев В.В. Основные процессы физической и физико-химической переработки газа / В.В. Николаев, Н.В.Бусыгина, И.Г. Бусыгин. — М.: Недра, 1998. — 184 с: ил.
28. Жданова Н. В. Осушка углеводородных газов / Н.В. Жданова, А.Л. Халиф. — М.: Химия, 1984. — 192 с., ил.
29. Технология переработки природного газа и конденсата. Справочник / В.И. Мурин, Н.Н. Кисленко, Ю.В. Сурков и др. — М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. — Ч.1. — 517 с.: ил.
30. Врагов А.П. Процессы и аппараты газоразделительных установок. — Сумы: Изд-во СумГУ, 2004. — 225 с.
31. Справочник нефтехимика: в двух томах / под ред. С. К. Огородникова. — Л.: Химия, 1978. — Т.1. — 592 с, ил.
32. Берлин М.А. Переработка нефтяных и природных газов/ М.А. Берлин, В.Г. Гореченков, Н.П. Волков. — М.: Химия, 1981. — 472 с, ил.

Додатково рекомендована література

33. Александровская Н.Д., Бурченков Л.Ф., Бушуев В.В., Шафраник Ю.К. и др. Нефтяная промышленность. Приоритеты научно-технического развития / под общей редакцией Ю.К. Шафраника, - М.: Рарогъ, 1996. — 240 с.
34. Гриценко А. И. Физические методы переработки и использование газа: учебное пособие / А.И. Гриценко, И.А. Александров, И.А. Галанин. — М.: Недра, 1981. — 224 с.
35. Загорученко В.А. Теплофизические свойства газообразного и жидкого метана / В.А. Загорученко, А.М. Журавлев. — М.: Изд-во стандартов, мер и измерительных приборов, 1969. — 236 с.
36. Зиберт Г.К. Подготовка и переработка углеводородных газов и конденсата. Технологии и оборудование: справочное пособие / Г.К. Зиберт, А.Д. Седых, Ю.А. Кащицкий, Н.В. Михайлов, В.М. Демин. — М.: ОАО "Недра-Бизнесцентр", 2001. — 316 с.: ил.
37. Конь М.Я. Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность за рубежом: справочное пособие / М.Я. Конь, Е.М. Зелькинд, В.Г. Шершун. — М.: Химия, 1986. — 184 с.
38. Кузнецов А. А. Расчеты основных процессов и аппаратов переработки углеводородных газов: справочное пособие / А.А. Кузнецов, Е.Н. Судаков. — М.: Химия, 1983. — 224 с., ил.
39. Мировая нефтехимическая промышленность / О.Б.Брагинский — М.: Наука, 2003. — 556 с.
40. Павлович Н. В. Справочник по теплофизическим свойствам природных газов и их компонентов. — М.-Л.: Госэнергоиздат, 1962. — 125 с.
41. Рудин М.Г. Карманный справочник нефтепереработчика / М.Г. Рудин, В.Е. Сомов, А.С. Фомин; под ред. М.Г. Рудина. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2004. — 336 с.
42. Справочник нефтехимика: в двух томах / под ред. С. К. Огородникова. — Л.: Химия, 1978. — Т.2. — 592 с, ил.
43. Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа.— М.: Грааль, 2002. — 575 с.
44. Фукс Г.И. Вязкость и пластичность нефтепродуктов. — М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. — 328 с.
45. Черножуков Н. И. Технология переработки нефти и газа. Ч.3. Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов / под ред. А. А. Гуреева, Б. И. Бондаренко. - 6-е изд., пер. и доп. — М.: Химия, 1978. —424 с., ил.
46. Щелкачев В.Н. Отечественная и мировая нефтедобыча — история развития, современное состояние и прогнозы: монография. — М.: ГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, 2001. — 128 с.

ДОДАТОК А
(обов'язковий)

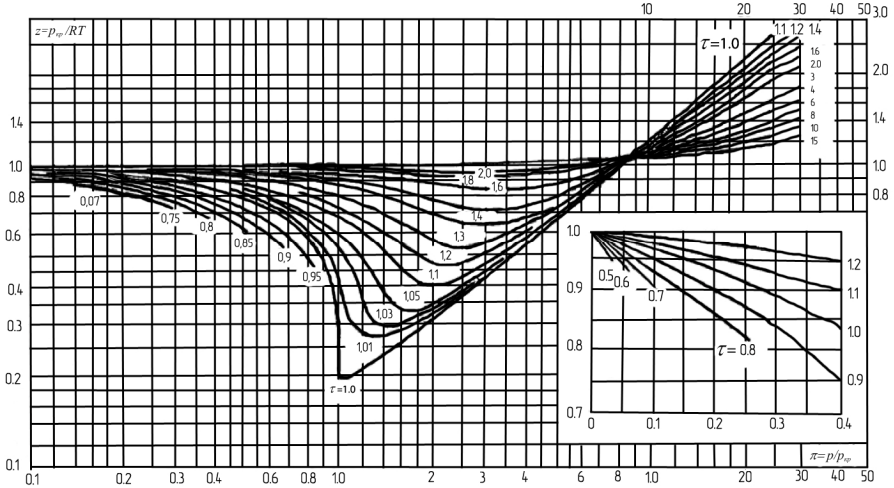


Рисунок А.1 - Залежність коефіцієнта стисливості z від зведених температури τ та тиску π

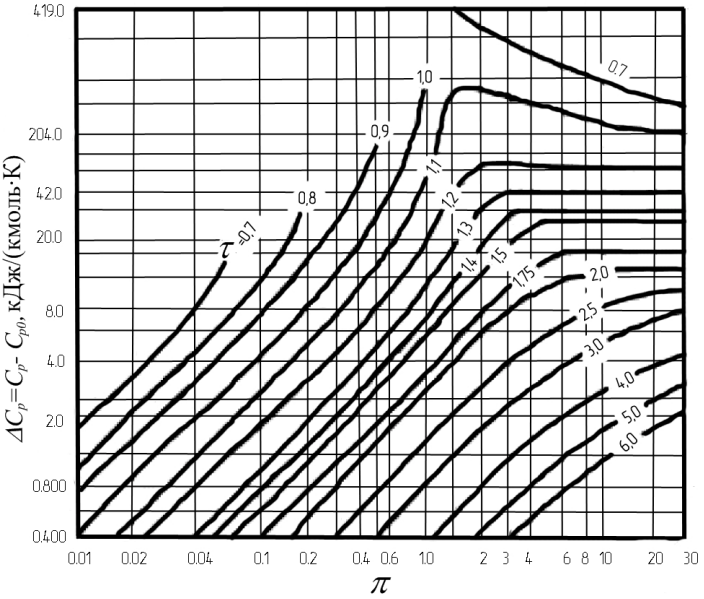


Рисунок А.2 – Графік для визначення зміни теплоємності нафтових парів ΔC_p з підвищенням тиску π

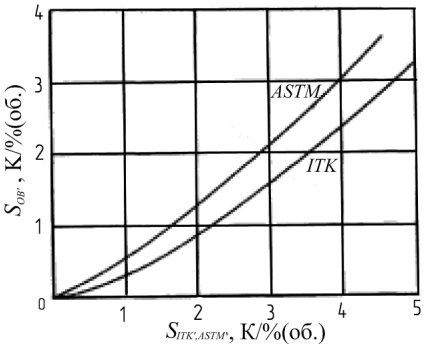


Рисунок А.3 – Залежність нахилу S_{OB}, від нахилу S_{ITK}, або S_{ASTM},

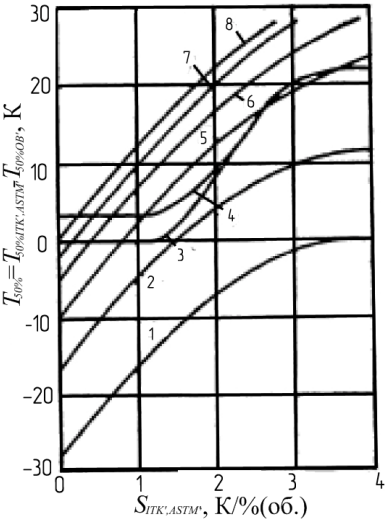


Рисунок А.4 - Графік для визначення $T_{50\%\ OB}$, за відомими даними $T_{50\%\ ITK}$, або $T_{50\%\ ASTM}$, і величини нахилу S_{ITK}, або S_{ASTM}:

1 - $T_{50\%\ ASTM}$ – 644 К;
2 - $T_{50\%\ ASTM}$ – 568 К;
3 - $T_{50\%\ ITK} > 422$ К;
4 - $T_{50\%\ ITK} < 422$ К;
5 - $T_{50\%\ ASTM}$ – 533 К;
6 - $T_{50\%\ ASTM}$ – 477 К;
7 - $T_{50\%\ ASTM}$ – 422 К;
8 - $T_{50\%\ ASTM}$ – 366 К.

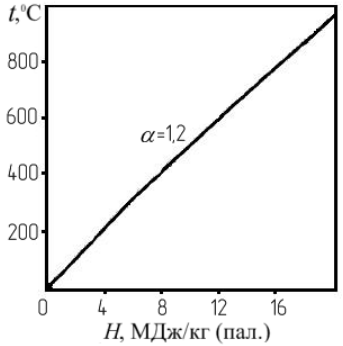


Рисунок А.5 - Ентальпійний графік *H-t* газів згорання при значенні коефіцієнта надлишку повітря α=1,2

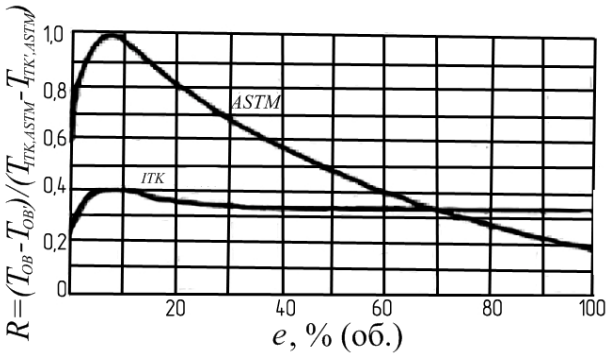


Рисунок А.6 - Графік для визначення параметра *r* для побудування лінії *OB* за даними *ITK* і *ASTM*

Таблиця А.1 – Температурні коефіцієнти швидкості термічного крекінгу

Сировина	K_t при температурі, °С				α при температурі, °С			
	400	450	500	550	400	450	500	550
Газойлева фракція	1,83	1,68	1,58	1,50	11,5	13,3	15,2	17,2
Гудрон	-	-	-	-	12,2	15,0	17,0	-

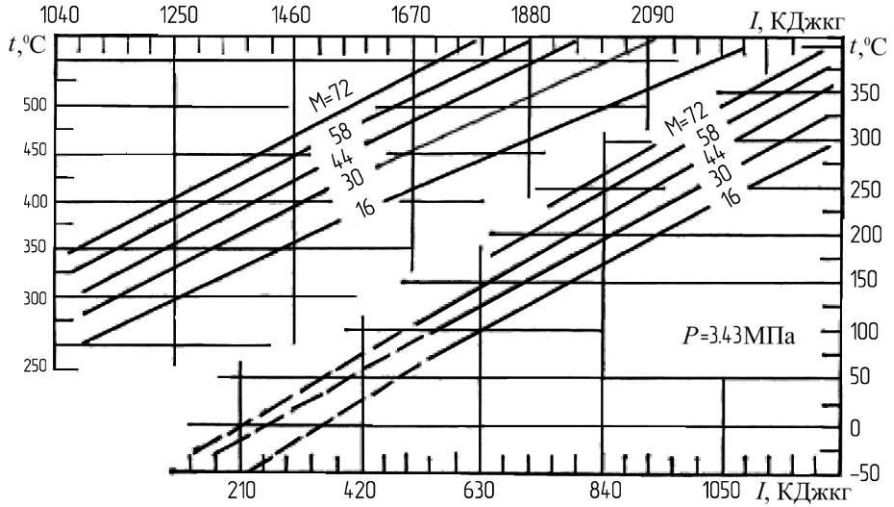


Рисунок А.7 – Залежність ентальпії парів нафтопродуктів I від температури t при різних значеннях тиску P

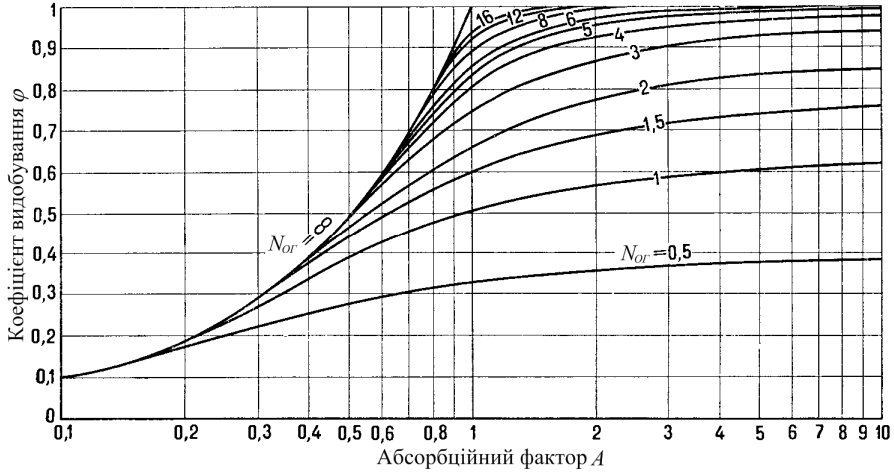


Рисунок А.8 – Графік Кремсера (взаємозв'язок між коефіцієнтом видобування φ, абсорбційним фактором A та кількістю теоретичних тарілок $N_{OГ}$

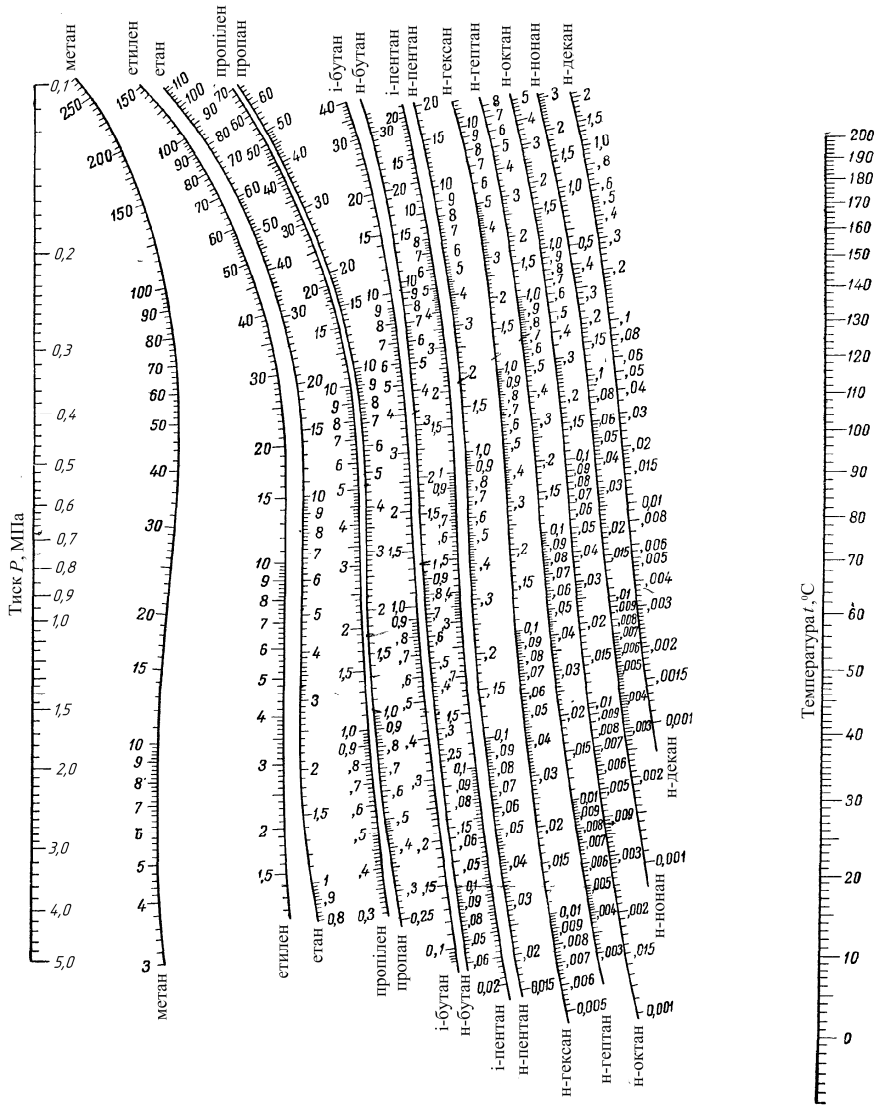


Рисунок А.9 – Номограма для визначення констант K фазової рівноваги вуглеводнів залежно від тиску P і температури t

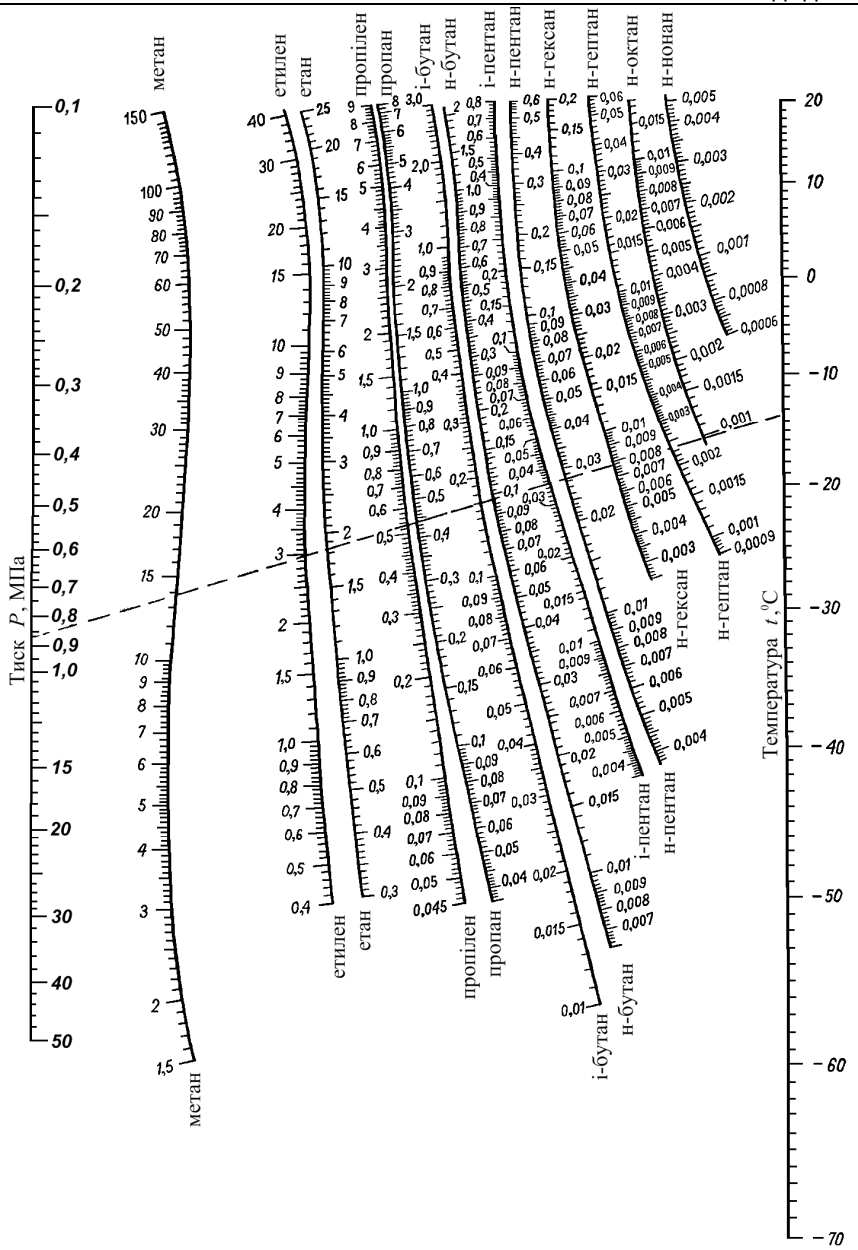


Рисунок А.10 – Номограма для визначення констант *K* фазової рівноваги вуглеводнів залежно від тиску *P* при низьких температурах *t*

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

Абсорбенти 60, 139, 142
Абсорбція 60, 139
  низькотемпературна 149
Адсорбенти 62, 156
Адсорбція 61 ,139
  низькотемпературна 156
Аналіз
  бітумів та парафінів 36
  горючих газів 37
  груповий склад 40
  елементний склад 39
  нафти та нафтопродуктів 31, 38
  олив 35
  палив 33
  технічних вуглеводнів 28
  хроматографічні методи 41
Апарат
  ректифікації нафти АРН-2 29
Відбензинення 144
  компресійний спосіб 145
  низькотемпературні способи 147, 149, 153, 156
  сорбційний спосіб 146
Вуглеводні 15
  ароматичні 16
  нафтенові 16
  парафінові 15
В'язкість 21
  динамічна 21
  кінематична 21
Газ
  попутний нафтовий 17
  природний 17
Газофракціонування 160
Гідрокрекінг 125
  бензинових фракцій 126
  селективних бензинів 127
  гідродеароматизація 127
  легких вакуумних газойлів 125
  вакуумних дистилятів 128
  нафтових залишків 125
Гідроочищення 123
Густина 19
  відносна 19
Деемульгатор 69
Дистиляція 73
Електродегідратор 70
Екстракція 59
Емульгатор 69
Емульсія 68
  гідрофільна 69
  гідрофобна 69
Ентальпія 23
Ізомеризація 117
Зневоднювання нафти 68
Знесолення нафти 69
Каталіз 104
Каталізатори 107, 114
Класифікація
  технологічна нафти 55
  методів розділення 56
Коефіцієнт
  стисливості 20
  відносної леткості 75
Коксова камера 101
Коксування 90
  уповільнене 97
Крекінг
  вісбрекінг 94
  каталітичний 105
  термічний 90
Конденсація
  низькотемпературна 147
Кристалізація 61
  екстрактивна 61
Маса
  середня молекулярна 21
Мас-спектрометр 50
Мас-спектрометрія 49
Нафта 14

вид 56
групова сполука 15
група 55, 67
елементна сполука 15
клас 55
підгрупа 56
тип 55
фракційна сполука 15
Осушення газу 142
Очищення газу 139
Пекування 91
Перегонка 57, 73
проста 73
проста з багаторазовим випаровуванням 74
проста з однократним випаровуванням 74
проста з поступовим випаровуванням 74
складна 74
складна з дефлегмацією 74
складна з ректифікацією 74
Підготовка
нафти 66
газу 134
Піроліз 90, 102
Процеси
термічні 90
термодеструктивні 90
термокаталітичні 104
гідрогенізаційні 120
низькотемпературні 146
Резонанс
електронний парамагнітний 53
протонний магнітний 53
ядерний магнітний 52
Ректифікація 57, 74
азеотропна 58
екстрактивна 59
низькотемпературна 150
Риформат 112
Риформінг 111
каталітичний 111
гідроформінг 114
платформінг 114
Сепарація 122, 135
низькотемпературна 135
Система збирання газу 134
Система збору нафти
герметизована 68
негерметизована 68
Спектроскопія 51
інфрачервона 52
ультрафіолетова 51
Стабілізація
нафти 72
конденсату 160
Температура
запалення 24
кипіння 20
критична 20
псевдокритична 20
самозапалювання 24
спалаху 24
точки роси 139
Теорії походження нафти 8
«карбідна» гіпотеза 10
«космічна» гіпотеза 11, 14
«магматична» гіпотеза 11
органічна 9, 12
органічна осадово-міграційна 9
осадово-неорганічна 12
неорганічна 10, 12
Теплота згоряння палива 24
вища 24
нижча (робоча) 24
Теплоємність 22
Теплопровідність 23
Товарно-сировинна база 67
Тиск
критичний 20
псевдокритичний 20
Установка
абсорбційно-газофракціонуюча 164
атмосферна трубчаста 76
атмосферно-вакуумна трубчаста 76

атмосферної перегонки нафти 77
вакуумна трубчаста 76
вакуумної перегонки мазуту 82
вісбкрекінгу 94
газофракціонуюча 162
гідроочищення 123
електрознесолювальна 70
каталітичного крекінгу 109
каталітичного риформінгу 114
комплексної підготовки газу 134
комплексної підготовки нафти 68
конденсаційно-ректифікаційна газофракціонуюча 166
маслоабсорбційна 146, 149
низькотемпературної абсорбції 150
низькотемпературної адсорбції 156
низькотемпературної конденсації 148
низькотемпературної ректифікації 153
низькотемпературної сепарації 136
осушення газу 144
очищення газу 141
піролізу 102
попередньої підготовки газу 134
сповільненого коксування 97
стабілізації нафти 72
стабілізації конденсату 160
стабілізації та вторинної перегонки бензину 79
термічного крекінгу 92
Характеристичний фактор 20
Хімічні методи 62
Хроматограф 42
Хроматографія 42
газорідинна 42
газова адсорбційна 46
гель-хроматографія 47
капілярна 45
паперова 47
препаративна 48
реакційна газова 44
рідинно-рідинна 46
рідинна адсорбційна 46
тонкошарова 47
хромадистиляція 49
хромато-мас-спектрометрія 44, 51

Навчальне видання

Склабінський Всеволод Іванович
Ляпощенко Олександр Олександрович
Артюхов Артем Євгенович

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ НАФТО- ТА ГАЗОПЕРЕРОБКИ

Навчальний посібник

Художнє оформлення обкладинки О.О. Ляпощенка
Редактор Н.А. Гавриленко
Комп'ютерне верстання О.О. Ляпощенка, А.Є. Артюхова

Формат 60×84/16. Ум. друк. арк. 10,93. Обл.-вид. арк. 13,40. Тираж 300 пр. Зам. №
Собівартість видання грн к.

Видавець і виготовлювач
Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України

Сумський державний університет

До друку та в світ
дозволяю на підставі
“Єдиних правил”, п. 2.6.14

Заступник першого проректора -
начальник організаційно-
методичного управління В.Б. Юскаєв

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ НАФТО- ТА ГАЗОПЕРЕРОБКИ

Навчальний посібник

Усі цитати, цифровий
та фактичний матеріал,
бібліографічні відомості
перевірені, запис одиниць
відповідає стандартам

Укладачі: В.І. Склабінський,
О.О. Ляпощенко,
А.Є. Артюхов

Відповідальний за випуск В.І. Склабінський

Декан факультету О.Г. Гусак

Суми
Сумський державний університет
2011