



Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Гомельский государственный технический
университет имени П. О. Сухого»

Институт повышения квалификации
и переподготовки кадров

Кафедра «Разработка и эксплуатация нефтяных
месторождений и транспорт нефти»

О. А. Стоцкая, А. Г. Ракутько, Т. И. Александрова

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И ГАЗА

КУРС ЛЕКЦИЙ

**по одноименной дисциплине
для слушателей специальности 1-70 05 75
«Трубопроводный транспорт, хранение
и реализация нефтегазопродуктов»**

Электронный аналог печатного издания

Гомель 2012

УДК 55(075.8)
ББК 26.3я73
С81

*Рекомендовано к изданию научно-методическим советом
Института повышения квалификации
и переподготовки кадров ГГТУ им. П. О. Сухого
(протокол № 1 от 20.10.2011 г.)*

Рецензенты: зав. каф. «Разработка и эксплуатация нефтяных месторождений и транспорт нефти» ГГТУ им. П. О. Сухого канд. техн. наук, доц *А. В. Захаров*;
зав. централ. лаб. аналит. исслед. РУП «Производственное объединение «Белоруснефть» Белорус. науч.-исслед. и проект. ин-та нефти *Н. Г. Журавель*

Стоцкая, О. А.

С81 Переработка нефти и газа : курс лекций по одноим. дисциплине для слушателей специальности 1-70 05 75 «Трубопроводный транспорт, хранение и реализация нефтегазопродуктов» заоч. формы обучения / О. А. Стоцкая, А. Г. Ракутько, Т. И. Александрова. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2012. – 61 с. Систем. требования: PC не ниже Intel Celeron 300 МГц; 32 Mb RAM; свободное место на HDD 16 Mb; Windows 98 и выше; Adobe Acrobat Reader. – Режим доступа: <http://lib.gstu.local>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-985-535-048-5.

Рассмотрены основные процессы подготовки и первичной переработки нефти, процессы, улучшающие качество продукции и максимально повышающие глубину переработки нефти. Приведены характеристики сырья и получаемых продуктов, описаны схемы основных технологических установок, условия проведения процессов переработки нефти.

Для слушателей специальности 1-70 05 75 «Трубопроводный транспорт, хранение и реализация нефтегазопродуктов».

**УДК 55(075.8)
ББК 26.3я73**

ISBN 978-985-535-048-5

© Стоцкая О. А., Ракутько А. Г.,
Александрова Т. И., 2012
© Учреждение образования «Гомельский
государственный технический университет
имени П. О. Сухого», 2012

Предисловие

Нефть и газ играют решающую роль в развитии экономики любой страны. Значение нефти и газа для энергетики, транспорта, разнообразных отраслей промышленности, удовлетворения бытовых нужд населения в наш век исключительно велико.

Проблема рациональной глубокой переработки нефти, получения качественных продуктов с улучшенными экологическими свойствами весьма актуальна. В этой связи подготовка нефти к переработке и переработка имеют огромное значение.

Преобразование отечественной нефтеперерабатывающей промышленности в наукоемкую отрасль экономики требует от специалистов, работающих в этой отрасли, владения знаниями о природе нефтяного сырья, новейшими достижениями в области теории и практики технологии переработки нефти, нефтезаводского оборудования и т. д.

Изучение данного курса поможет студентам понимать физико-химические процессы, лежащие в основе современных технологических процессов переработки нефти и газов, их аппаратное оформление, контроль и регулирование, грамотно ориентироваться в среде большой номенклатуры нефтей и нефтепродуктов, знать важнейшие требования к их свойствам и качеству.

Структура текста лекций и излагаемый материал прошли опробование при чтении лекций и проведении лабораторных занятий авторами в Гомельском государственном техническом университете имени П. О. Сухого. Данный курс лекций дает общее представление о технологии переработки нефтяного сырья и разработан по плану учебной программы для специальности «Трубопроводный транспорт, хранение и реализация нефтепродуктов». При подготовке курса лекций «Переработка нефти и газа» авторы провели подбор необходимого материала последних лет в соответствии с принятой учебной программой и необходимой доступностью и краткостью изложения.

1. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ И СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Нефтепереработка – крупнотоннажное производство, основанное на превращениях нефти, ее фракций и нефтяных газов в товарные нефтепродукты и сырье для нефтехимии, основного органического синтеза и микробиологического синтеза. Это производство представляет собой совокупность осуществляемых на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) физических и химико-технологических процессов и операций, включающих подготовку сырья, его первичную и вторичную переработку.

На выбор основного направления переработки нефти влияет несколько факторов. В первую очередь во внимание принимаются характеристики перерабатываемой нефти, необходимый ассортимент продуктов, а также уровень развития и освоенности технологических процессов.

При разработке поточной схемы конкретного НПЗ, т.е. набора технологических установок, определяющего структуру завода, учитывается следующее:

качество поступающей нефти, которое определяет возможность получения максимального количества топлив или масел, а также битума, кокса и других продуктов (содержание серы в ее фракциях определяет долю гидрогенизационных процессов в схеме завода);

потребность в тех или иных нефтепродуктах в данном регионе;

соотношение объемов получаемых топлив – бензина, реактивного, дизельного и котельного топлив;

потребность нефтехимической промышленности в отдельных видах сырья для нефтехимического синтеза (НХС).

Существуют три основных варианта переработки нефти: топливный, топливно-масляный и комплексный, включающий получение сырья для НХС.

Заводы топливного профиля работают по двум вариантам: глубокая (с максимальным получением светлых нефтепродуктов) и неглубокая переработка. При неглубокой переработке наряду со светлыми нефтепродуктами получают и значительный выход остатка – котельного топлива. Подобные схемы со сравнительно небольшим набором установок применяются в тех странах или регионах, в которых высок спрос на котельное топливо.

Для современных и перспективных НПЗ характерна глубокая переработка нефти, при которой необходимо включение в схему процессов переработки тяжелого сырья – фракций и остатков вакуумной перегонки – каталитического, термического крекинга, гидрокрекинга, т.е. деструктивной переработки. Это позволяет значительно углубить переработку нефти, в первую очередь повысить выработку моторных топлив. Так, наличие на одном из НПЗ установок гидрокрекинга и каталитического крекинга по-

зволяет повысить глубину переработки нефти более чем на 20 % (до 70 % и выше).

В связи с возрастающими потребностями в моторных топливах, нефтяных маслах, а также в сырье для нефтехимии схемы НПЗ по глубокому топливному, топливно-масляному или комплексному вариантам приобретают все большее значение.

2. ПОДГОТОВКА НЕФТИ И ГАЗА К ПЕРЕРАБОТКЕ

Дистилляции подвергают предварительно подготовленную нефть. На нефтепромыслах отделяют попутные нефтяные газы, механические примеси, воду (до остаточного содержания 0,5–1,0 % по массе) и растворенные в ней минеральные соли (до 100–1800 мг/л), на НПЗ глубоко обезвоживают (не более 0,2 %) и обессоливают (не более 3 мг/л), а легкое сырье одновременно стабилизируют – выделяют пропан-бутановую, а иногда и пентановую фракции углеводородов для снижения их потерь при перегонке нефти.

Промысловый сбор и транспорт попутного нефтяного газа рассматривают вместе со сбором и подготовкой нефти.

2.1. Сбор и подготовка нефти на промыслах

Продукция добывающих скважин в общем случае представляет собой смесь из нефти, воды, газа, твердых частиц. Транспортировать такую смесь по трубопроводам, а тем более перерабатывать нельзя, поскольку как при транспортировке, так и при переработке такой нефти увеличиваются затраты, например, расходы на транспорт дополнительного объема воды, газа, механических примесей. Также могут возникнуть дополнительные трудности, например, коррозия оборудования, абразивный износ оборудования, образование газовых пробок в трубопроводах, потери нефти от испарения при хранении. Поэтому, на промыслах производится подготовка нефти, целью которой является ее дегазация, обезвоживание, обессоливание и стабилизация.

Подготовка нефти – многоступенчатый технологический процесс, осуществляемый с целью приведения качества нефти в соответствие с действующими нормами, включает:

- разрушение стойких водонефтяных эмульсий в трубопроводах системы сбора;
- сепарацию газа и предварительное обезвоживание нефти;
- глубокое обезвоживание и обессоливание нефти;
- стабилизацию нефти.

В Республике Беларусь, Российской Федерации промышленную подготовку нефти проводят с целью доведения ее показателей качества до требований ГОСТ Р 51858–2002 (СТБ ГОСТ Р 51858–2003) «Нефть. Общие технические условия», в которых установлены нормативные значения па-

тродегидраторы, где осуществляется глубокое обезвоживание и обессоливание. Далее осуществляется сепарация нефти в аппаратах 3-й ступени. Стабильная нефть поступает на узел учета, далее в магистральный нефтепровод на НПЗ. Вода поступает на установку подготовки промышленной воды (УППВ) и далее закачивается в пласт для поддержания пластового давления, газ – на установку подготовки газа и ГПЗ для переработки.

Предметом рассмотрения настоящего курса являются только технологические процессы обезвоживания, обессоливания и стабилизации нефти. Подробнее вопросы технологии промышленного сбора, транспорта нефти газа и воды, методы их подготовки изложены в курсе «Промысловый сбор и подготовка нефти и газа»

2.2. Обезвоживание нефти

При транспортировании продукции добывающих скважин в системе сбора происходит образование *водонефтяных эмульсий*, которые представляют собой механическую смесь двух взаимно-нерастворимых жидкостей, одна из которых распределяется в объеме другой в виде капель различных размеров.

Типы образующихся эмульсий, их концентрация, устойчивость зависят от ряда факторов (физико-химических свойств нефти и пластовой воды, условий диспергирования, температурного режима, объемного соотношения добываемой продукции и пр.). Как правило, водонефтяные эмульсии являются устойчивыми дисперсными системами и не разрушаются самостоятельно на две составляющие фазы. Основной причиной устойчивости нефтяных эмульсий является структурно-механический барьер, образующийся вокруг глобул воды в результате адсорбции на межфазной поверхности эмульгаторов, содержащихся в нефти, воде. В состав природных эмульгаторов нефтяных эмульсий входят:

1) сравнительно низкомолекулярные поверхностно-активные вещества, растворимые в нефти и частично в воде, органические кислоты, например, нафтеновые, соли нафтеновых кислот;

2) коллоидно-диспергированные высокомолекулярные компоненты нефти (асфальтены, смолы, металлопорфириновые комплексы);

3) твердые «бронирующие» эмульгаторы, присутствующие как в нефтяной так и в водной фазах в виде тонкодиспергированной суспензии (микрочастицы солей, парафина, частицы глины, песка, сульфидов железа и пр.).

Образование на глобулах воды стабилизирующих адсорбционных слоев препятствует коалесценции (слиянию) капель при столкновении и, следовательно, разделению на две составляющие фазы. Поэтому, все технологические приемы на промысле направлены на то, чтобы разрушить структурно-механический барьер на глобулах воды.

Технологический процесс обезвоживания можно условно разбить на три стадии:

1) разрушение бронирующих оболочек на каплях воды. Достигается использованием реагентов-деэмульгаторов и тепла.

Реагенты-деэмульгаторы – химические вещества, понижающие поверхностное (межфазное) натяжение системы нефть – вода и вытесняющие из межфазного слоя эмульгаторы (естественные ПАВ нефти, воды).

Действие тепла приводит к усилению эффективности деэмульгатора. При повышении температуры подготавливаемой продукции происходит снижение вязкости, увеличение активности и диффузионной подвижности реагента-деэмульгатора, ослабление структурно-механического барьера на каплях воды;

2) укрупнение (коалесценция или слияние) капель воды, лишенных бронирующих оболочек. Эта стадия достигается гидродинамическим режимом движения разрушенной эмульсии (в трубопроводе, аппарате), при котором происходит сближение и слияние капель воды. Капли воды, как при транспорте эмульсии, так и при отстое, могут перемещаться относительно друг друга, приближаться друг к другу вследствие разности скоростей осаждения, за счет диффузионных механизмов. Сблизившиеся капли, могут слиться, что приведет к укрупнению капли и увеличению ее скорости осаждения. Слияние эффективнее происходит при турбулентном режиме, т. к. турбулентные пульсации сообщают каплям энергию достаточную для слияния, способствуют увеличению частоты столкновений в общем потоке. В общем случае слияние капель воды достигается рядом технических решений внутренней начинки технологического оборудования (перегородки, решетки и пр.);

3) расслоение (разделение) фаз на нефть и воду. Достигается осаждением укрупненных капель воды под действием силы тяжести в специальном технологическом оборудовании (аппаратах-отстойниках, резервуарах).

Основными методами разрушения водонефтяных эмульсий являются:

- гравитационное разделение (отстой под действием силы тяжести);
- центрифугирование (за счет использования силы инерции при разделении жидкостей имеющих различную плотность);
- барботаж (за счет выделяющегося из нефти газа);
- фильтрация (при пропускании нестойких эмульсий через фильтрующий слой, имеющий селективную смачиваемость по отношению к одной из фаз);
- термохимическое обезвоживание (действие тепла и деэмульгатора);
- действие электрического поля;
- комбинации перечисленных выше методов.

Все перечисленные методы в виде ряда технических приемов имеют место быть на установках подготовки нефти.

Как правило, при подготовке нефти с высокой минерализацией пластовых вод на промыслах после стадии глубокого обезвоживания нефти предусматривается стадия обессоливания.

2.3. Обессоливание нефти

Сущность процесса обессоливания нефти заключается в снижении концентрации хлористых солей в капельной попутной пластовой воде, которая осталась в промысловой нефти после ее предварительного и глубокого обезвоживания. Существующие методы обезвоживания нефти на промыслах, не позволяют получить товарную нефть с количеством остаточной воды менее 0,2 %. В зависимости от минерализации пластовых вод, при такой глубине обезвоживания нефти, остаточное содержание хлористых солей в ней может колебаться в довольно широких пределах от 20 до 1000 мг/дм³. Снижать концентрацию солей в поступающей на переработку нефти на НПЗ необходимо для снижения коррозионной активности нефти и сохранения длительности работы катализаторов. Требования к сырью до начала процесса переработки – 3–5 мг/дм³ солей, требования к товарной нефти, поступающей в магистральный нефтепровод по СТБ ГОСТ Р 51858 100–900 мг/дм³ (в зависимости от группы нефти).

Обессоливание – это комплекс технологических мероприятий с применением пресной промывочной воды, направленных на снижение содержания до минимума хлористых солей в нефти перед ее переработкой.

Для успешного ведения процесса обессоливания нефти необходимо создать такие условия, при которых, каждая мелкая капля пластовой воды сольется с каплей пресной промывочной воды и затем осядет на дно отстойника. В среднем расход промывочной воды составляет от 3–5 до 10–15 % от объема подготавливаемой нефти.

Принципиальная технологическая схема одноступенчатого обессоливания приведена на рис. 2.

Стадии технологического процесса обессоливания:

1) диспергирование промывочной воды в обрабатываемой нефти (достигается использованием смесительных устройств (диафрагмы, штуцера, тангенциальные смесители, смесительные клапана, диспергаторы-коалесцеры) и приемов (ввод пресной промывочной воды под давлением);

2) выравнивание концентраций хлористых солей в каплях пресной и пластовой воды. Необходимым условием для возможности выравнивания концентраций является многократность актов коалесценции (слияния) и последующего диспергирования воды в сырье (применение 2-, 3-ступенчатого обессоливания);

3) отстой и окончательное обезвоживание нефти с применением электрических полей.

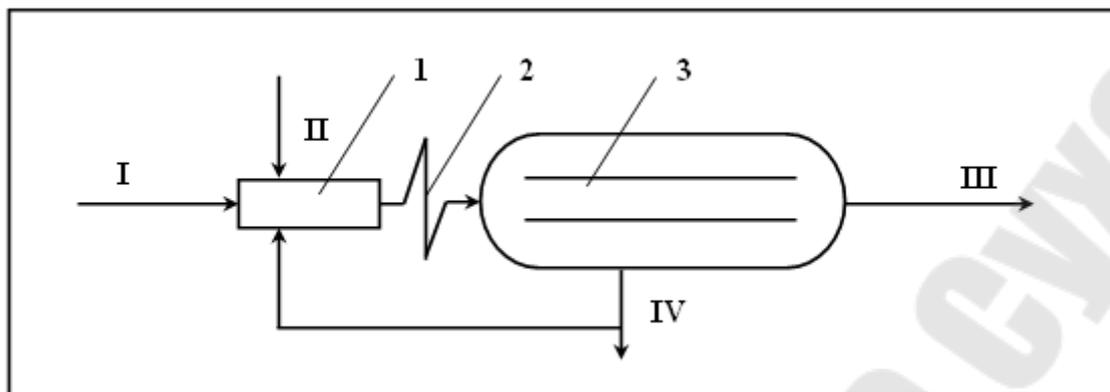


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема ступени обессоливания сырой нефти:

I – смеситель; *2* – диспергатор; *3* – электродегидратор; *I* – сырая нефть; *II* – горячая промывочная вода; *III* – обессоленная нефть; *IV* – дренажная вода

Окончательное обессоливание и обезвоживание нефти достигается только с применением электрических полей, так как, при необходимости получения товарной нефти с нормируемым (по СТБ ГОСТР 51858–2003) количеством солей (массовая концентрация не более 100–900 мг/дм³) и воды (массовая концентрация не более 0,5 %) использование электрического поля оказывается единственным эффективным методом подготовки.

Аппараты для разделения водонефтяных эмульсий с применением электрических полей называются электродегидраторами. Электродегидратор отличается от отстойника наличием в зоне отстоя электродов, между которыми создается электрическое поле. Технология электродегидрирования осуществляется по следующей схеме. Эмульсия предварительно смешанная с подогретой пресной водой через маточник подается равномерно по всему горизонтальному сечению аппарата. Проходит через три зоны обработки. В первой (нижней) эмульсия проходит через слой отстоявшейся воды (уровень выше на 20–30 см маточника), в ней происходит водная промывка, в результате которой теряется основная масса воды. Затем, эмульсия, поднимаясь вертикально, подвергается обработке сначала в зоне слабой напряженности электрического поля (между уровнем отстоявшейся воды и нижним электродом), а затем в зоне сильной напряженности (между нижним и верхним электродами). Обезвоженная нефть отводится с верхней части аппарата и поступает в товарные резервуары.

Итак, технологии обезвоживания и обессоливания нефти на промыслах позволяют довести нефть до требуемых показателей качества по содержанию воды, механических примесей и хлористых солей. Для доведения нефти до товарных кондиций по показателю качества «давление насыщенных паров» используют технологию стабилизации нефти.

2.4. Стабилизация нефти

Стабилизация нефти является завершающей стадией промышленной сепарации нефти. Согласно требованиям СТБ ГОСТ Р 51858–2003 давление насыщенных паров товарной нефти должно быть не более 66,7 кПа при температуре 37,8 °С.

Давление насыщенных паров – это упругость пара (газа) жидкости (нефти) или давление пара, находящегося в равновесии с нефтью. Рассмотрим замкнутый сосуд, например, трубопровод, бомба Рейда, частично заполненные нефтью. Молекулы углеводородов нефти находятся в постоянном броуновском, хаотичном движении. Среди них есть такие, которые обладают достаточной кинетической энергией и, достигая поверхности нефти, могут преодолеть силу притяжения, существующую в нефти и, перейти в паровое пространство над нефтью. Через некоторое время установится динамическое равновесие, при котором, число молекул углеводородов, перешедших в паровое пространство, будет равно числу молекул, возвращающихся в нефть. Молекулы, присутствующие в паровом пространстве, создают давление на вмещающий сосуд (РВС, трубу, бомбу), т. к. они хаотично движутся и ударяются о стенки сосуда. Это давление и есть давление насыщенных паров. Понятно, что чем меньше молекула, тем меньше ее масса и тем ей легче преодолеть жидкость и перейти в пар. Поэтому, легкие углеводороды надо из нефти убрать.

Сущность процесса стабилизации нефти заключается в том, чтобы уменьшить в ней содержание наиболее летучих компонентов (которые и создают высокое давление насыщенных паров):

- остатков отдельных компонентов нефтяного попутного газа (метана, этана, пропана, изобутана, нормального бутана);
- сопутствующих газов (сероводорода, углекислого газа, азота);
- наиболее летучих углеводородов нефти (пентана, изопентана).

Стабилизация нефти позволяет сократить потери от испарения при хранении, транспортировке нефти, снизить загрязнение окружающей среды, снизить коррозию оборудования и т. п.

Применяют следующие технологические способы стабилизации нефти:

- 1) вакуумирование нефти (с нагревом или без) на концевой ступени сепарации;
- 2) ректификацию нефти;
- 3) газо-жидкостное взаимодействие (стабилизация с использованием массообменных процессов нефти с газом отдувки).

При горячей или вакуумной стабилизации от нефти отделяется широкая газовая фракция, в которой кроме пропан-бутановой фракции содержится большое количество высокомолекулярных углеводородов (пентанов и выше), извлечение которых из нефти ухудшает ее качество. Для

извлечения их из широкой газовой фракции и последующего возвращения в нефть используют следующие процессы:

- 1) однократную конденсацию с последующей компрессией, масляной адсорбцией или низкотемпературной конденсацией остаточных газов;
- 2) фракционированную конденсацию с последующей компрессией газового остатка;
- 3) абсорбцию или ректификацию.

Пример принципиальной технологической схемы процесса стабилизации нефти горячей вакуумной сепарацией и однократной конденсацией широкой газовой фракции:



В соответствии с данной технологической схемой сырая нефть после стадий обезвоживания и обессоливания поступает на стабилизацию. На стадии 1 нефть нагревается в параподогревателе до 80–120 °С и подвергается однократному испарению в сепараторе при 0,15–0,25 МПа, где от нее отделяется широкая газовая фракция.

На стадии 2 стабильная нефть отводится из нижней части сепаратора, насосом прокачивается через теплообменник, где отдает свое тепло новой порции сырой нефти и направляется в резервуар стабильной нефти.

На стадии 3 широкая газовая фракция (ШГФ), отделенная от нефти в сепараторе, подвергается однократной конденсации – охлаждается в холодильнике до 30 °С, при этом конденсируются высокомолекулярные углеводороды (бензин), которые возвращаются в стабильную нефть.

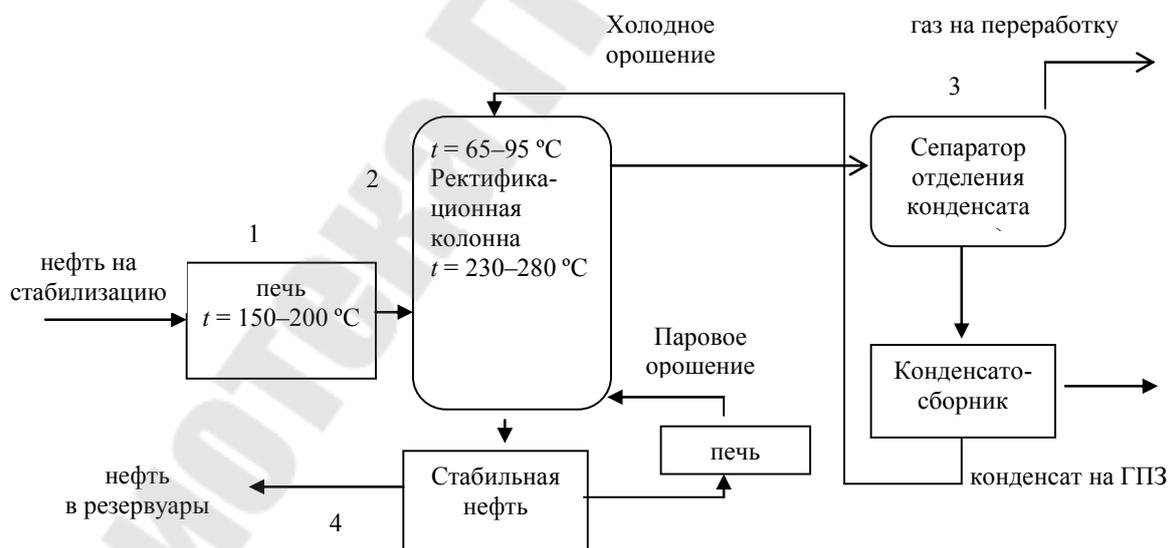
На стадии 4 газ, выходящий из сепаратора, поступает на прием компрессора, для повышения давления до 0,5–1,7 МПа. После компрессора, газ проходит маслоотделитель, где отделяется смазочное масло, уносимое газом из компрессора, конденсатор-холодильник и сепаратор, в котором отделяется сконденсировавшийся в результате сжатия и охлаждения нестабильный конденсат. Газ и конденсат поступают на ГПЗ для дальнейшей переработки.

При осуществлении технологии стабилизации нефти путем горячей (вакуумной) сепарации с фракционированной конденсацией широкой газовой фракции, ШГФ, полученную при однократном испарении нефти (пункты 1, 2) подвергают фракционированной конденсации в фракционирующем конденсаторе. Конденсатор представляет собой вертикальный кожухотрубчатый аппарат, в его межтрубном пространстве снизу вверх проходит широкая газовая фракция, а в трубном сверху вниз – охлаждающая вода. При охлаждении ШГФ образуется углеводородный конденсат, который стекает вниз по поверхности трубок, вступает в контакт с газом вновь поступающим в аппарат.

Между этими встречными потоками газа и конденсата происходит тепло- и массообмен, при котором часть высокомолекулярных компонентов из газа переходит в конденсат, а часть низкомолекулярных компонентов из конденсата переходит в газ. Так образуется конденсат с минимальным содержанием низкомолекулярных углеводородов (метан, бутан) и газ с минимальным содержанием высокомолекулярных углеводородов (пентан и выше до C_7).

Конденсат направляется в стабильную нефть. Газ, вышедший из фракционирующего конденсатора, проходит сепаратор, где отделяется уносимый им капельный конденсат и поступает на прием компрессора. Далее аналогично пункту 4 предыдущей схемы.

Пример принципиальной технологической схемы стабилизации нефти ректификацией:



На стадии 1 нефть прокачивается насосом через теплообменник, нагревается до 150–200 °С, часть нефти испаряется и в этом двухфазном состоянии газонефтяная смесь поступает в питательную секцию ректификационной колонны.

На стадии 2 в питательной секции ректификационной колонны, поступившая в двухфазном состоянии нефть, вовлекается в процессы, происходящие между паровым и жидким потоками. В результате того, что сверху колонны подается холодное орошение, а снизу паровое орошение, по высоте ректификационной колонны устанавливается нужная разность температур: внизу 230–280 °С, вверху 65–95 °С. На каждой тарелке поднимающиеся снизу пары встречаются со стекающей с верхней тарелки более холодной жидкостью (флегмой). Происходит контакт встречающихся потоков пара и жидкости – массо- и теплообмен. Пары охлаждаются, при этом часть высокомолекулярных углеводородов из пара конденсируется и переходит в жидкость. Жидкость, наоборот, нагревается, при этом часть низкомолекулярных углеводородов испаряется и переходит в пар. Эти процессы происходят многократно на всех тарелках по высоте колонны. В результате, пары, поднимающиеся от одной тарелки к другой, обогащаются низкомолекулярными компонентами, а жидкость, стекающая с одной тарелки на другую обогащается высокомолекулярными углеводородами. Достигается требуемая четкость разделения пропана, бутана или метана.

На стадии 3 отделившиеся газообразные углеводороды отводятся с верхней части колонны и поступают на ГПЗ.

На стадии 4 стабильная нефть выходит снизу ректификационной колонны, через теплообменники отдает свое тепло, охлаждаясь до 40–45 °С и поступает в резервуар стабильной нефти.

Стабилизация нефти методом газо-жидкостного взаимодействия осуществляется в вертикальных противоточных сепараторах специальной конструкции – колоннах глубокой дегазации (стабилизации) нефти. Примером такого аппарата является аппарат с вертикальными контактными решетками (АВР). Аппараты с вертикальными контактными решетками относятся к новому поколению массообменной техники – регулярным тонколистным насадкам, (активно используемыми в последние годы на нефте- и газоперерабатывающих заводах, но мало применяемыми для стабилизации нефти на промыслах). Применение таких контактных устройств дает возможность улучшить технико-экономические показатели процессов разделения за счет интенсификации массо- и теплообмена в промышленных аппаратах.

В контактных устройствах АВР реализуется новый гидродинамический принцип – взаимодействие газа и жидкости на вертикальных решетках (рис. 3). Жидкость в виде пленки стекает по вертикальной решетке аппарата, сквозь отверстия которой проходит газ. При этом образуется капельный поток, формирующий пленочное движение на сепарационной перегородке и большая поверхность для тепло-массообмена и, следовательно, высокая степень разделения углеводородов.

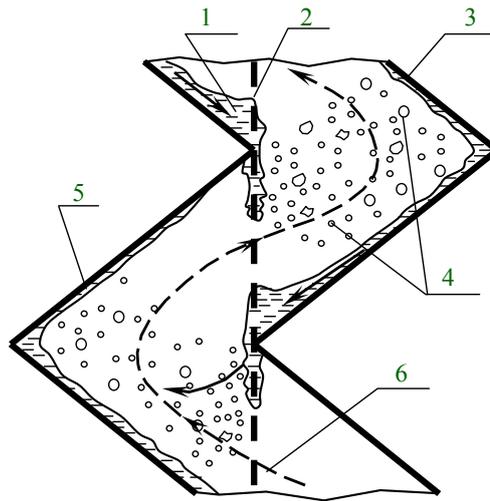


Рис. 3. Структура газо-жидкостного потока в аппарате АВР:
 1 – клин жидкости; 2 – контактная решетка; 3 – зигзагообразная перегородка;
 4 – капельный поток; 5 – пленочный поток; 6 – газовый поток

Пример принципиальной технологической схемы стабилизации нефти с колонной глубокой дегазации (КГД) приведен на рис. 4.

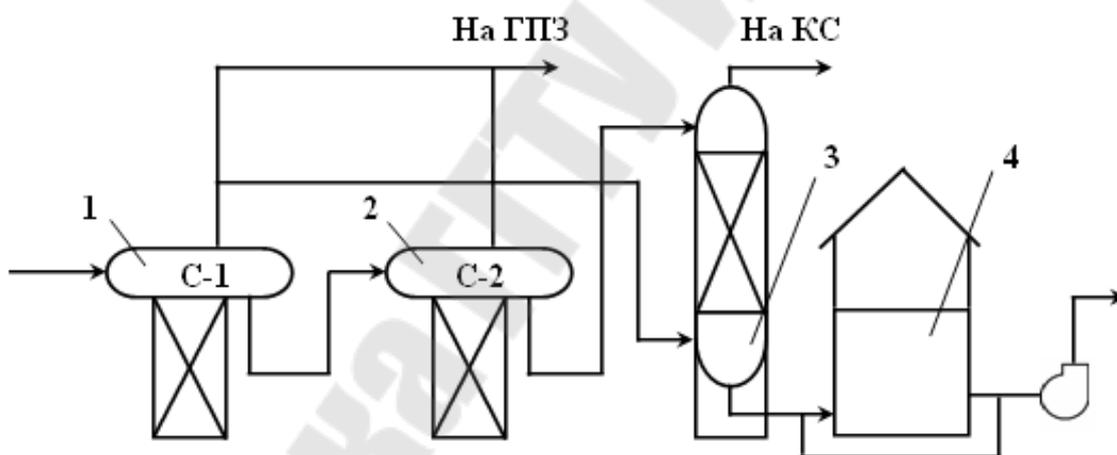


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема установки разгазирования нефти на промысле с колонной глубокой дегазации:
 1, 2 – нефтегазовые сепараторы первой и второй ступеней; 3 – колонна многоступенчатой глубокой дегазации нефти методом отдувки;
 4 – резервуар товарной нефти

Отдувка нефти в колонне КГД производится легким нефтяным попутным газом с 1-й, 2-й ступеней сепарации. Разбавление нефти легким газом снижает концентрацию извлекаемых компонентов в газе и увеличивает энергетический потенциал газовыделения. Технологические параметры процесса давление – 0,25 МПа. Температура 10–45 °С, расход газа отдувки 3–10 м³/м³.

2.5. Сортировка и смешение нефтей

Нефти различных месторождений и даже нефти одного месторождения, но извлеченные с разной глубины или из разных скважин и в разное время, различаются по составу, физико-химическим свойствам и технологическим характеристикам.

Современные НПЗ также сталкиваются с проблемами колебания качества перерабатываемого нефтяного сырья.

Схема переработки нефти на заводе, выбор тех или иных технологических процессов зависят от качества нефти. Например, при переработке сернистых нефтей в состав завода включаются установки по очистке продукции от серы, при переработке парафинистых нефтей – установки депарафинизации. Но вводить отдельную перекачку нефтей в зависимости от их сортов нерационально, так как это усложнит нефтепромысловое хозяйство, увеличит размеры резервуарного парка, приведет к созданию сложной системы нефтепроводов. Поэтому на практике нефти смешиваются в районах добычи и направляются на переработку в виде смеси.

Процесс смешения нефтей не является чисто механическим. Это сложный физико-химический процесс взаимодействия коллоидно-дисперсных структур, способствующий формированию новой коллоидно-дисперсной нефтяной системы. При этом происходит неаддитивное изменение таких физико-химических свойств нефтяных смесей, как вязкость, поверхностное натяжение, плотность, оптические свойства, устойчивость, дисперсность и ряд других характеристик системы. Эти параметры при транспорте нефти по трубопроводу оказывают существенное влияние на ряд технико-экономических показателей, например таких, как объем перекачки и энергетические затраты.

Установлено, что при смешении близких по свойствам нефтей показатели вязкости и температуры застывания возрастают и превышают расчетные значения. При смешении нефтей, резко отличающихся по свойствам, но близких по количественному содержанию углеводородных групп, наблюдаются как положительные, так и отрицательные отклонения или равномерное изменение свойств системы, что обуславливает необходимость тщательного подбора состава композиций. Оптимальное смешение и регулирование свойств основного потока при его формировании, а также при подкачке некондиционных нефтей в допустимых пределах очень важно для нефтеперекачивающих станций и узлов смешения. Следует учитывать, что основной поток также представляет собой нефтесмесь, качество которой может существенно изменяться с течением времени. Поэтому смешивать нефти рекомендуется после проведения комплекса исследовательских работ.

В результате неправильного смешения нефтей может произойти также и обесценивание получаемой продукции. Например, если смешать

сернистую и малосернистую нефть, то не удастся получить малосернистый нефтяной кокс, являющийся особо ценным и дефицитным продуктом.

В силу ряда причин подбору оптимального состава компаунда на станциях смешения и НПЗ не уделяется достаточного внимания, и смешение нефтей во многих случаях осуществляется произвольно.

3. ПЕРВИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ

Первичная переработка нефти состоит в ее перегонке, в результате которой в зависимости от профиля предприятия отбирают так называемые светлые (бензины, керосины, реактивные и дизельные топлива) и темные (мазут, вакуумные дистилляты, гудрон) нефтепродукты. Для увеличения выходов и повышения качества светлых нефтепродуктов, а также получения нефтехимического сырья нефть направляют на вторичную переработку, связанную с изменением структуры входящих в ее состав углеводов (*алкилирование, гидрокрекинг, каталитический крекинг, каталитический риформинг, коксование*).

Удаление нежелательных компонентов (сернистых, смолистых и кислородсодержащих соединений, металлов, а также полициклических ароматических углеводов) достигается очисткой нефтепродуктов (*гидроочистка, деметаллизация*). Для дальнейшего повышения качества полученных нефтепродуктов к ним добавляют специальные вещества (*присадки к смазочным материалам, присадки к топливам*).

3.1. Классификация установок первичной перегонки нефти

Перегонка нефти (дистилляция нефти) – это тепло- и массообменный, обычно многоступенчатый, процесс разделения ее путем испарения с последующей дробной конденсацией образующихся паров на отдельные фракции (дистилляты) с различными температурными интервалами выкипания. Многоступенчатость процесса обусловлена сложным углеводородным составом нефти, выкипающей на 80–90 % по массе в интервале 30–550 °С.

Для выделения при перегонке максимального количества дистиллятов без изменения их природного состава, т. е. без термической деструкции углеводов и органических соединений, содержащих гетероатомы, применяют несколько ступеней перегонки при разных температурах и давлениях.

Технологические схемы установок первичной перегонки нефти обычно выбирают для определенного варианта переработки нефти – топливного или топливно-масляного.

При неглубокой переработке нефти по топливному варианту перегонка ее осуществляется на установках АТ (атмосферных трубчатках); при глубокой переработке – на установках АВТ (атмосферно-вакуумных трубчатках) топливного варианта и при переработке по масляному варианту –

на установках АВТ масляного варианта. Если установки АТ имеют только атмосферный блок, то установки АВТ – блоки атмосферной и вакуумной перегонки нефти и мазута соответственно. Иногда строят установки ВТ (чаще как секции маслблока или для получения остаточного битума).

В зависимости от варианта переработки нефти получают различный ассортимент топливных и масляных фракций, а на установках АТ при неглубоком топливном варианте получают компоненты моторных топлив и в остатке мазут (котельное топливо).

По глубокому топливному варианту на атмосферном блоке получают бензиновые, керосиновые и дизельные фракции, а мазут подвергают дальнейшей переработке на блоках вакуумной перегонки с выделением дистиллятной фракции и гудрона с последующим их крекированием. Принципиальные технологические схемы таких установок приведены на рис. 5.

При топливно-масляном варианте переработки и наличии на заводе установок каталитического крекинга и АВТ большой единичной мощности целесообразно использование комбинированной технологической схемы установок первичной перегонки нефти, обеспечивающей одновременное или раздельное получение из нефти наряду с топливными фракциями широкой и узкой масляных фракций.

По данной схеме переработка нефти осуществляется в три ступени: атмосферная перегонка с получением топливных фракций и мазута, вакуумная перегонка мазута с получением узких масляных фракций и гудрона и вакуумная перегонка смеси мазута и гудрона, или с получением широкой масляной фракции и утяжеленного остатка, используемого для получения битума. Применение двух ступеней вакуумной перегонки с одновременным или раздельным получением широкой и узких масляных фракций придает установкам АВТ значительную технологическую гибкость.

Используются также установки АВТ, комбинированные с обезвоживанием и обессоливанием нефти, с двухступенчатой вакуумной перегонкой.

Основные аппараты дистилляционных установок – ректификационные колонны, трубчатые печи и теплообменные аппараты. В ректификационных колоннах обеспечивается четкость разделения целевых фракций нефти, определяющая комплекс их физико-химических свойств. Четкость разделения зависит в основном от двух факторов – числа тарелок, на которых пары контактируют с жидкостью, стекающей им на встречу, и кратностью орошения. В колоннах АВТ используют преимущественно клапанные и ситчатые с отбойными элементами тарелки. В вакуумных колоннах, где при остаточном давлении в верхней части 6–7 кПа перепад давлений на тарелках до места ввода сырья не должен превышать 5–6 кПа (для обеспечения максимального испарения нефти), вместо тарелок применяют регулярные насадки, обладающие малым гидравлическим сопротивлением (2–3 кПа) при высокой эффективности контакта.

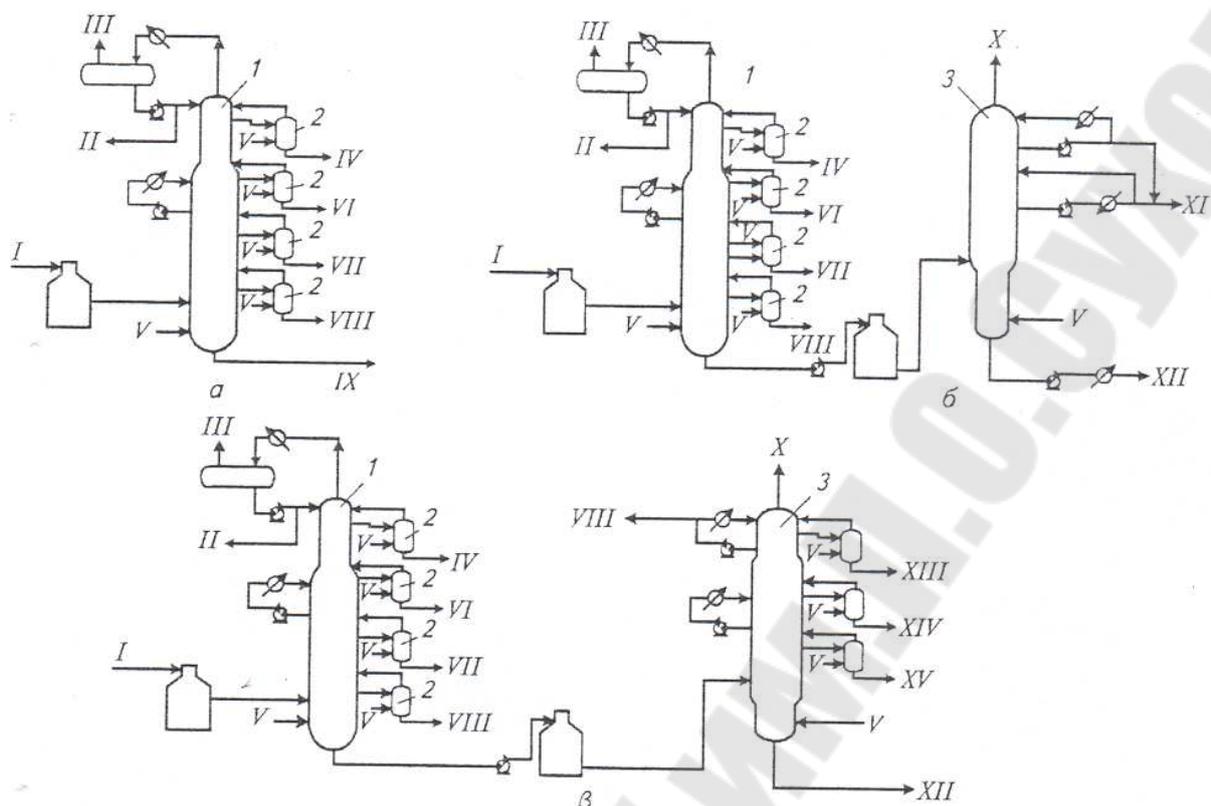


Рис. 5. Принципиальные схемы установок первичной перегонки нефти по топливному варианту неглубокой переработки АТ (а), топливному варианту глубокой переработки АВТ (б) и топливно-масляному варианту (в):

I – атмосферная колонна; *2* – отпарная секция; *3* – вакуумная колонна; *I* – нефть; *II* – легкий бензин; *III* – углеводородный газ; *IV* – тяжелый бензин; *V* – водяной пар; *VI* – керосин; *VII* – легкое дизельное топливо; *VIII* – тяжелое дизельное топливо; *IX* – мазут; *X* – неконденсируемые газы и водяной пар в вакуумсоздающую систему; *XI* – широкая масляная фракция; *XII* – гудрон; *XIII* – легкий масляный дистиллят; *XIV* – средний масляный дистиллят; *XV* – тяжелый масляный дистиллят

Трубчатые печи АВТ – крупные теплогенерирующие агрегаты мощностью 30–40 МВт. Нагреваемые в них среды движутся по трубчатому змеевику (диаметр труб 150–200 мм) в несколько потоков. Важную роль в перегонке нефти играют теплообменные аппараты, в которых регенерируется теплота горячих конечных продуктов, расходуемая на подогрев исходной нефти, что обеспечивает снижение затрат топлива в печах. Расход его на установках АТ и АВТ составляет 15–18 и 22–25 кг/т нефти.

Аналитический контроль работы перегонных установок включает стандартные методы определения типичных характеристик качества основных дистиллятов в лабораторных условиях, а также в производственных потоках для получения непрерывной информации в системах автоматического управления процессом. Важный показатель продуктов – фракционный состав, который устанавливают простой перегонкой и по которому судят также о четкости разделения смежных дистиллятов.

Работа технологических установок в значительной степени автоматизирована. Например, автоматически регулируются температуры паров в

верхней части колонн, горячих потоков на выходе из печей, расходы большинства промежуточных потоков и стабильность отбора конечных дистиллятов при заданных показателях их качества. Для автоматического управления перегонкой нефти интенсивно внедряется вычислительная техника, например, управляющие ЭВМ. Это позволяет проводить процесс на всех стадиях в оптимальном режиме, обеспечивающем максимальный выход дистиллятов при минимальных затратах энергии.

3.2. Продукты первичной перегонки нефти

В зависимости от состава нефти, варианта ее переработки и особых требований к топливным и масляным фракциям состав продуктов установок первичной перегонки нефти может быть различным.

Рассмотрим направления использования продуктов первичной перегонки нефти и мазута.

Углеводородный газ состоит в основном из пропана и бутана. Пропан-бутановая фракция используется как сырье газодифракционирующей установки для выделения из нее индивидуальных углеводородов, получения бытового топлива. В зависимости от технологического режима и аппаратного оформления первичной перегонки пропан-бутановая фракция может получаться в сжиженном или газообразном состоянии.

Бензиновая фракция (н.к. – 180 °С) используется как сырье установки вторичной перегонки бензинов (вторичной ректификации).

Керосиновая фракция (120–240 °С) после очистки или облагораживания используется как реактивное топливо; фракция 150–300 °С – как осветительный керосин или компонент дизельного топлива.

Фракция дизельного топлива (180–350 °С) после очистки используется в качестве дизельного топлива, компонентов легкого (зимнего) и тяжелого (летнего) дизельного топлива соответствующего фракционного состава, например 180–240 и 240–350 °С. Фракция 200–220 °С парафинистых нефтей используется как сырье для производства жидких парафинов – основы для получения синтетических моющих средств.

Атмосферный газойль (330–360 °С) – затемненный продукт, получается на установке АВТ, работающей по топливному варианту; используется в смеси с вакуумным газойлем в качестве сырья установки каталитического крекинга.

Мазут – остаток первичной перегонки нефти; облегченный мазут (> 330 °С) может использоваться в качестве котельного топлива, утяжеленный мазут (> 360 °С) – как сырье для последующей переработки на масляные фракции до гудрона. В настоящее время мазут может использоваться также как сырье установок каталитического крекинга или гидрокрекинга.

Широкая масляная фракция (вакуумный газойль) (350–500 °С) или (350–550 °С) используется как сырье установки каталитического крекинга и гидрокрекинга.

Узкие масляные фракции (350–400, 400–450 и 450–500 °С) после соответствующей очистки от сернистых соединений, полициклических, ароматических и нормальных парафиновых углеводородов используются для производства смазочных масел.

Гудрон – остаток вакуумной перегонки мазута – подвергается дальнейшей переработке с целью получения остаточных масел, кокса и (или) битума, а также котельного топлива путем снижения вязкости на установках висбрекинга.

4. ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Первичная перегонка нефти позволяет выделять из нефти в виде отдельных фракций только те вещества, которые в ней изначально присутствуют. Поэтому качество, количество и ассортимент получаемых товарных продуктов полностью определяется химическим составом исходной нефти.

Применение *термических процессов* намного расширило возможности использования нефти как химического сырья.

Термические процессы переработки нефти позволяют получать из нее углеводородные газы, дополнительные количества жидких нефтепродуктов, а также продукт глубокого уплотнения – нефтяной кокс, т. е. такие вещества, которых в исходной нефти не было.

К термическим процессам переработки нефти относятся:

- *термический крекинг*;
- *коксование*;
- *пиролиз* жидкого и газообразного сырья.

Эти процессы характеризуются высокими температурами – от 450 до 1200 °С. Основным типом превращений при термическом крекинге и пиролизе является распад углеводородов. Направленность их различна.

4.1. Термический крекинг

Термический крекинг – процесс переработки нефтяных фракций путем их термического разложения с целью получения дополнительного количества светлых нефтепродуктов (бензина), котельного топлива, термогазойля для производства сажи и крекинг остатка для производства игольчатого кокса.

Термический крекинг под давлением для мазутов прямой перегонки, вакуумных газойлей проводится под давлением от 2 до 4 МПа, температуре 450–510 °С с целью производства газа и жидких продуктов.

В настоящее время термический крекинг сохранился для переработки тяжелых нефтяных остатков вакуумной перегонки, и направлен пре-

имущественно на получение котельного топлива за счет снижения вязкости исходного сырья. При этом также получается некоторое количество газа и бензиновых фракций. Остальные фракции сохраняются в составе остаточного продукта. Эта разновидность термического крекинга носит название «висбрекинга» (от англ. viscosity – вязкость, липкость, тягучесть и breaking – ломка, разрушение). Процесс проводят в жидкой фазе при сравнительно мягких условиях: 440–500 °С, 0,5–3,0 МПа, время пребывания сырья в зоне реакции от 2 до 30 мин и более. Степень конверсии сырья при этом не глубокая.

Основные реакции висбрекинга – расщепление парафиновых и нафтеновых углеводородов с образованием углеводородных газов и бензина, а также жидких фракций, кипящих в пределах 200–450 °С, и вторичных асфальтенов. Бензин и газ (суммарный выход обычно 7–12 % от массы сырья) отделяют от парожидкостной смеси ректификацией; крекинг-остаток, кипящий выше 200 °С, представляет собой жидкое котельное топливо (выход около 90 %). Газы направляют на газофракционирующую установку, бензин после облагораживания с применением глубокого гидрирования каталитического риформинга используют как компонент автомобильного топлива.

В ряде случаев из крекинг-остатка в специальном испарителе выделяют газойлевые фракции (пределы кипения 200–360 и 360–450 °С; выход 20–45 % по массе). Первая фракция после гидроочистки служит дизельным топливом. При этом для обеспечения заданной вязкости котельного топлива оставшуюся часть крекинг-остатка разбавляют, например, газойлем каталитического крекинга.

Основной реакционный аппарат установки висбрекинга – трубчатая печь. В случае осуществления процесса при пониженных температурах (440–460 °С), когда требуемой степени конверсии сырья достигнуть в печи не удастся, предусматривают дополнительную реакционную камеру, благодаря значительному объему последней (30–50 м³) парожидкостная смесь «вызревает» в ней заданное время, что позволяет углубить висбрекинг.

4.2. Коксование

Коксование – процесс термической переработки нефтяного остаточного сырья с целью получения нефтяного кокса. Коксование проводится в направлении концентрирования асфальто-смолистых веществ в твердом остатке – коксе – и одновременного получения при этом углеводородных газов, бензиновых и керосино-газойлевых фракций – продуктов более богатых водородом, чем исходное сырье.

Сырьем для коксования являются тяжелые остатки, образующиеся при дистилляции нефти, деасфальтизации, термическом и каталитическом крекинге остаточных и дистиллятных фракций, пиролизе бензина и газойлевых фракций.

При коксовании происходит расщепление всех компонентов сырья с образованием жидких дистиллятных фракций и углеводородных фракций; деструкция и циклизация углеводородов с интенсивным выделением керосино-газойлевых фракций; конденсация и поликонденсация углеводородов и глубокое уплотнение высокомолекулярных соединений с образованием сплошного коксового «пирога».

Наиболее распространено в мировой практике *замедленное (полунепрерывное) коксование*, при котором сырье, предварительно нагретое в трубчатых печах до 350–380 °С, непрерывно контактирует в нижней части ректификационной колонны при атмосферном давлении с парами, подаваемыми из реакционных аппаратов. В результате тепло- и массообмена часть паров конденсируется, образуя с исходным сырьем вторичное сырье, которое нагревается в трубчатых печах до 490–510 °С и поступает в коксовые камеры – полые вертикальные цилиндрические аппараты диаметром 3–7 м и высотой 22–30 м. В камеру реакционная масса непрерывно подается в течение 24–36 ч и благодаря аккумулированной ею теплоте коксуется. После заполнения камеры коксом на 70–90 % его удаляют, обычно струей воды под высоким давлением (до 15 МПа). Кокс поступает в дробилку, где измельчается на куски размером не более 150 мм, после чего подается элеватором на грохот, где разделяется на фракции 150–25, 25–6 и 6–0,5 мм. Камеру, из которой выгружен кокс, прогревают водяным паром и парами из работающих коксовых камер и снова заполняют коксуемой массой.

Летучие продукты коксования, представляющие собой парожидкостную смесь, непрерывно выводятся из действующих камер и последовательно разделяются в ректификационной колонне, водоотделителе, газовом блоке и отпарной колонне на газы, бензины и керосино-газойлевые фракции. Типичные параметры процесса: температура в камерах 450–480 °С, давление 0,2–0,6 МПа, продолжительность до 48 ч.

Достоинства замедленного коксования – высокий выход малоземельного кокса. Из одного и того же количества сырья этим методом можно получить в 1,5–1,6 раза больше кокса, чем при непрерывном коксовании. Поэтому замедленное коксование применяют для производства нефтяного кокса.

Газы коксования, содержащие предельные (C₁–C₄) и непредельные (C₂–C₄) углеводороды, H₂ и H₂S, направляют на газофракционирующую установку. Бензины коксования содержат значительное количество непредельных углеводородов и имеют октановое число не более 72. Поэтому их подвергают гидроочистке, которая сопровождается удалением серы, с последующим каталитическим риформингом. Керосино-газойлевые фракции – сырье для каталитического крекинга, в производстве технического углерода (сажи), компонент газотурбинных топлив.

Коксование *в кипящем слое* используют для увеличения производства светлых нефтепродуктов. При непрерывном коксовании в кипящем слое (*термоконтактный крекинг*) сырье, предварительно нагретое в теплообменнике, контактирует в реакторе с нагретым и находящимся во взвешенном состоянии инертным теплоносителем (обычно порошкообразный кокс) и коксуется на его поверхности в течение 6–12 мин. Образовавшийся кокс и теплоноситель выводят из зоны реакции и подают в регенератор, в котором слой теплоносителя поддерживается во взвешенном состоянии с помощью воздуха, в токе которого выжигается до 40 % кокса, а большая часть направляется потребителю. Теплоноситель, благодаря теплоте выжигания кокса, нагревается и возвращается в реактор.

Типичные параметры процесса: температура в теплообменнике, реакторе и регенераторе 300–320, 510–540 и 600–620 °С соответственно, давление в реакторе и регенераторе 0,14–0,16 и 0,12–0,16 МПа соответственно, соотношение по массе сырье : теплоноситель = (6,5 – 8,0) : 1.

Кокс нефтяной – твердый пористый продукт от темно-серого до черного цвета. Основные показатели качества – содержание серы, золы, влаги (обычно не более 3 % по массе).

Кокс нефтяной используют: для получения анодной массы в производстве алюминия, графитовых электродов дуговых печей в сталеплавильной промышленности, в производстве сероуглерода, карбидов кальция и кремния, в качестве восстановителей в химической промышленности; специальные сорта как конструкционный материал для изготовления коррозионно-устойчивой аппаратуры.

4.3. Пиролиз

Пиролиз – это наиболее жесткая форма термического крекинга, проводимого с целью получения газообразных непредельных углеводородов, в основном этилена и пропилена для нефтехимического синтеза. В качестве побочных продуктов образуется некоторое количество ароматических углеводородов – бензола, толуола и других. Пиролиз осуществляется при температуре порядка 800–850 °С при атмосферном давлении.

Наилучшим видом сырья для получения непредельных углеводородов в процессе пиролиза являются парафиновые углеводороды. Различают четыре основные группы сырья пиролиза:

- 1) этан, пропан, бутан и их смеси, выделяемые из природных и попутных газов;
- 2) прямогонные и смешанные нефтяные фракции типа бензинов с концом кипения 200 °С, плотностью до 0,73 г/см³;
- 3) тяжелые дистилляты с концом кипения примерно 380 °С;
- 4) нефтяные остатки и сырые нефти.

Технологические параметры процесса зависят от перерабатываемого сырья и того, какие углеводороды необходимо получить при пиролизе.

Оптимальным считается режим, при котором обеспечивается максимальный выход непредельных углеводородов.

Важными параметрами процесса являются температура пиролиза, время контакта, парциальное давление паров сырья. Процесс пиролиза проводится при давлении, близком к атмосферному, а парциальное давление регулируют, разбавляя сырье водяным паром. Разбавление сырья водяным паром уменьшает вероятность столкновения между собой молекул непредельных углеводородов, и в результате снижается роль реакций полимеризации и уплотнения.

При пиролизе образуются пиролизный газ и жидкие продукты пиролиза.

Пиролизный газ содержит большое количество различных компонентов. Его состав зависит от температуры пиролиза, времени пребывания в реакционной зоне (времени контакта) и качества исходного сырья. Режим процесса подбирается в зависимости от того, какой продукт пиролиза является целевым. При пиролизе газообразных углеводородов температуру процесса необходимо поддерживать более высокой, чем при пиролизе бензинового сырья. Пиролизный газ на блоках газоразделения установок пиролизата делится на следующие фракции:

1) метановую и водородную фракции (увеличивается спрос на продукт повышенной чистоты – более 90 % об. водорода);

2) ацетиленовую (должен вырабатываться чистотой не ниже 99,8 % об.);

3) этиленовую (наряду с сортом «полимеризационный» существует спрос и на менее чистый продукт для производства этилбензола);

4) пропиленовую (наметился дефицит пропилена в связи с ростом производства важнейших продуктов из него: полипропилена, бутиловых спиртов методом оксосинтеза, акрилонитрила и др.);

5) бутadiеновую (используется главным образом для производства различных полимерных материалов).

Смола пиролиза. Смолой пиролиза называют получаемые в процессе жидкие углеводороды от C_5 и выше. Количество пиролизной смолы в основном зависит от сырья пиролиза. Переработка смолы пиролиза может осуществляться по двум вариантам – топливному и химическому.

При топливном варианте смола делится на две фракции – легкую и тяжелую. Тяжелая фракция направляется в котельное топливо. Легкая фракция, после удаления из нее гидрированием непредельных углеводородов, используется как компонент товарного автобензина.

При химическом варианте из смолы получают ароматические углеводороды (бензол, ксилол, стирол, толуол и др.). Эти углеводороды – важные исходные вещества для производства ценных продуктов.

5. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

Каталитический крекинг – процесс деструктивного каталитического превращения нефтяных фракций в моторные топлива и сырье для производства технического углерода, кокса и нефтехимии. Каталитический крекинг – один из важнейших термокаталитических процессов, обеспечивающих глубокую переработку нефти, продуктами которого являются компоненты высокооктановых бензинов, легкого газойля, углеводородных газов $C_3 - C_4$ и др.

Основное достоинство процесса – большая эксплуатационная гибкость: возможность перерабатывать практически любые нефтяные фракции в высококачественные продукты; сравнительная легкость совмещения с другими процессами, например, с алкилированием, гидрокрекингом, гидроочисткой, адсорбционной очисткой, деасфальтизацией и т. д. Такой универсальностью объясняется значительная доля каталитического крекинга в общем объеме переработки нефти.

Каталитический крекинг проводят в прямоточных реакторах с восходящим потоком микросферического катализатора (так называемых лифт-реакторах) или реакторах с нисходящим компактным слоем шарикового катализатора. Отработанный катализатор непрерывно выводят из реакторов и подвергают регенерации путем выжига кокса в отдельном аппарате.

Катализаторы – это вещества, которые изменяют скорость химической реакции вследствие многократного участия в промежуточном химическом взаимодействии с реагентами реакции, но после каждого цикла промежуточного взаимодействия восстанавливают свой химический состав.

Типичные для обеих модификаций процесса рабочие параметры: температура соответственно в реакторе и регенераторе 450–520 и 650–750 °С; давление до 0,4 МПа; время контакта углеводородного сырья с микросферическим катализатором около 3 с, объемная скорость подачи сырья для каталитического крекинга с шариковым катализатором 1–3 ч⁻¹, массовое соотношение катализатор : сырье, или кратность циркуляции катализатора, от 3 : 1 до 8 : 1, расход катализатора 0,3–0,4 кг/т сырья.

В обоих случаях при каталитическом крекинге происходят следующие основные реакции: разрыв связей C – C, так называемое перераспределение водорода (гидрирование и дегидрирование), dealкилирование, дегидроциклизация, полимеризация, конденсация. Соотношение скоростей этих реакций зависит от состава сырья, типа катализатора и условий проведения процесса.

При каталитическом крекинге парафинов образуются менее высокомолекулярные алканы и олефины, причем содержание последних увеличивается с повышением молекулярной массы сырья. Более высокомолекулярные парафины расщепляются легче в отличие от низкомолекулярных. Крекинг парафинов нормального строения сопровождается вторичными

реакциями, приводящими к образованию ароматических углеводородов и кокса, и обычно происходит труднее и менее глубоко, чем расщепление изопарафинов.

Нафтеновые углеводороды с длинными алкильными цепями превращаются в алкилнафтеновые или алкилароматические углеводороды со сравнительно короткими боковыми цепями.

Крекинг ароматических углеводородов сопровождается их dealкилированием и переалкилированием, а также конденсацией. При dealкилировании образуются парафины, олефины и алкилароматические соединения меньшей молекулярной массы. Реакционная способность ароматических углеводородов возрастает с увеличением их молекулярной массы. Конденсация ароматических углеводородов друг с другом или с непредельными соединениями приводит к образованию полициклических углеводородов, что способствует отложению кокса на поверхности катализатора.

Одновременно происходят следующие важные вторичные реакции: изомеризация, полимеризация, циклизация и др. реакции с участием олефинов, образующихся при крекинге сырья; алкилирование ароматических углеводородов, приводящее к более тяжелым продуктам, которые способны алкилироваться дальше или конденсироваться дальше. Поскольку отложению кокса на поверхности катализатора способствуют все вторичные реакции, интенсивность их оценивают соотношением выходов бензина и кокса. Чем выше это соотношение, тем селективнее процесс.

Количество и качество продуктов крекинга зависит от характеристики сырья, типа катализатора и технологического режима процесса. Влияние заданных параметров (давления, температуры нагрева сырья в трубчатой печи и реакторе, а также времени контакта исходной фракции с катализатором) оценивают по изменению степени превращения сырья, которая равна сумме выходов бензина, газообразных углеводородов и кокса и достигает на современных установках каталитического крекинга 70–80 % по массе.

Выбор температуры определяется характеристиками катализатора и сырья и, прежде всего, временем их контакта, технологической схемой и назначением процесса, устройством реакторного блока. Повышение температуры способствует возрастанию глубины конверсии сырья, постепенному уменьшению выхода бензина, усилению коксообразования, а также увеличению степени ароматизации продуктов крекинга, что приводит к повышению октанового числа бензина и снижению цетанового числа компонентов дизельного топлива.

Изменение времени контакта сырья с катализатором сказывается на степени его превращения и выходах продуктов крекинга. Чем меньше продолжительность пребывания сырья в реакционной зоне, тем ниже глубина его конверсии. Уменьшение времени контакта может быть скомпенсировано более высокой активностью катализатора и повышением температуры.

Один из основных параметров каталитического крекинга – кратность циркуляции катализатора. Регулирование позволяет поддерживать тепловой баланс процесса, стабилизировать работу установки крекинга и обеспечить технико-экономические показатели. Количество циркулирующего катализатора на установках большой единичной мощности очень велико, например, на установке мощностью 2 млн т/год перерабатываемого сырья – от 1000 до 1500 т/ч.

Каталитический крекинг может осуществляться как с поглощением теплоты (разрыв связей C – C), так и с ее выделением (например, гидрирование, изомеризация, алкилирование, циклизация). В основном преобладают эндотермические реакции, при этом суммарный тепловой эффект определяется различными факторами, например, характеристиками катализатора и сырья и степенью его превращения. Необходимая для проведения процесса теплота выделяется при выжиге кокса с поверхности катализатора.

С начала 70-х гг. 20-го века в технологии каталитического крекинга используют кристаллические алюмосиликаты или цеолитсодержащие катализаторы. Известно более 100 их модификаций, различающихся по структуре, составу, свойствам и назначению. Содержание важнейших компонентов (в %): цеолита 18–50, редкоземельных элементов 1,5–4,5, оксида алюминия Al_2O_3 до 50. Основные достоинства: высокая каталитическая активность, устойчивость к каталитическим ядам и высоким температурам, селективность, механическая прочность, небольшой расход.

Для повышения эффективности каталитического крекинга созданы также пассиваторы на основе сурьмы, позволяющие уменьшить дезактивирующее действие металлов (никеля, ванадия); промоторы на основе платины для окисления оксида углерода CO, образующегося при выжиге кокса; добавки для связывания серы, способствующие снижению выбросов в окружающую среду оксидов серы, и т. д.

В связи с необходимостью углубления переработки нефти в качестве сырья для каталитического крекинга все шире используются тяжелые нефтяные фракции с высоким содержанием металлов и коксообразующих веществ. В случае переработки такого сырья расход катализатора для поддержания нужной его активности существенно возрастает (иногда до 3–4 кг/т сырья) вследствие отравления его металлами и воздействия высоких температур при регенерации. Поэтому одно из направлений каталитического крекинга – создание катализаторов с повышенной термической стабильностью, способных при низком расходе длительный период сохранять высокую активность. Кроме того, разрабатываются катализаторы с целью повышения октанового числа бензина, достижения максимального выхода средних дистиллятных фракций и др.

Обычно сырьем для каталитического крекинга служат керосиногазойлевые фракции, выкипающие в пределах (200–350 °C) и вакуумные газойли (350–500 °C).

Одним из самых рациональных способов подготовки нефтяных фракций для каталитического крекинга является гидроочистка, позволяющая значительно повысить степень превращения сырья и выход бензина, а также снизить коксообразование и содержание серы в продуктах крекинга.

Благодаря созданию специальных катализаторов появилась возможность использовать в качестве сырья некоторые типы мазутов после их предварительной подготовки (гидроочистки, деме­таллизации, деасфальтизации с применением селективных растворителей или адсорбционно-каталитической очистки).

Основными целевыми продуктами каталитического крекинга являются: бензин (средний выход 45 % в расчете на массу сырья), легкий газойль (фракция 195–350 °С, 19 %), тяжелый газойль (фракция выше 350 °С, 10 %); побочные продукты: сухой газ (2 %), кокс (4–5 %).

Бензиновую фракцию с октановым числом по исследовательскому методу 91–94 используют как компонент товарных бензинов; углеводороды C₃–C₄ – для алкилирования, а также в виде сжиженного газа или для получения метил-*трет*-бутилового эфира, применяемых как альтернативные топлива. Легкий газойль – компонент дизельного топлива с цетановым числом 20 (иногда удается повысить до 30). Тяжелый газойль – компонент топочного мазута или сырья для коксования.

В качестве целевых продуктов также выделяют фракцию 195–270 °С – сырье для получения технического углерода (сажи) или флотореагентов. Сухой газ применяют как топливо, кокс сжигают в генераторе.

Принципиальная технологическая схема каталитического крекинга включает следующие основные стадии:

- 1) подогрев сырья в трубчатой печи;
- 2) смешение нагретого сырья с потоком регенерированного катализатора;
- 3) собственно каталитический крекинг в реакторе;
- 4) разделение реакционной смеси в ректификационной колонне на целевые продукты;
- 5) конденсация, охлаждение и вывод продуктов с установки;
- 6) обработка катализатора водяным паром в десорбере;
- 7) выжиг в регенераторе кокса, отложившегося на поверхности катализатора, и возврат его в реактор.

Наиболее распространены установки каталитического крекинга с микросферическим катализатором. Подогретое в трубчатой печи сырье подают в так называемый узел захвата, где оно тонко распыливается и встречается с потоком регенерированного катализатора. Крекинг осуществляется, как правило, в лифт-реакторе в режиме пневмотранспорта: катализатор перемещается снизу вверх парами сырья при линейных скоростях потока 10–12 м/с. Высота реактора, представляющего собой стальную футерованную изнутри трубу, обеспечивающая необходимое время контакта сырья с катализатором, обычно составляет 30–35 м.

Применяют также реакторы другой конструкции, например, с кипящим слоем катализатора. Пары продуктов и непревращенное сырье после отделения от катализатора в циклонных сепараторах, расположенных в сепарационном пространстве реактора, разделяют в сепарационной колонне, из которой в систему возвращают так называемый шлам – смесь тяжелого газойля с катализатором. Отработанный катализатор из сепараторов поступает в десорбер, где с поверхности катализатора отдувают адсорбированные и увлеченные потоком углеводороды.

Выжиг кокса, содержание которого на катализаторе достигает 0,8–1,0 % по массе, проводят нагретым воздухом в регенераторе – стальном цилиндрическом аппарате высотой до 30 м. Типичные параметры регенерации: количество катализатора 85 % от всей загрузки (остальная часть в реакторе и десорбере); расход воздуха на 1 кг кокса 12–15 кг; время выжига от 20 до 80 кг/ч на 1 т катализатора; остаточное содержание кокса от 0,1 до 0,25 %.

Теплоту топочных газов, образующихся при выжиге кокса и сгорании СО, используют для получения водяного пара в котле-утилизаторе. В ряде случаев дожиг СО наряду с применением промоторов проводят также термически (при температурах до 830 °С).

Основные особенности установок каталитического крекинга с лифт-реакторами: большая единичная мощность (до 4–5 млн т/год перерабатываемого сырья); высокотемпературная регенерация катализатора под повышенным давлением (до 0,4 МПа); применение эффективных циклонных сепараторов; длительность межремонтного пробега до 3–4 лет.

Тенденция на переработку тяжелого сырья требует создания специальных устройств с целью более тщательного его распыления для облегчения испарения в узле контакта с потоком катализатора, отвода из регенератора избытка теплоты и т. д.

Установки каталитического крекинга с движущимся слоем шарикового катализатора еще находятся в эксплуатации, но вследствие недостаточной экономической эффективности свое значение утратили.

6. ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Гидрогенизационные процессы – это процессы термокаталитической переработки углеводородного сырья в среде водорода. Эти процессы нашли широкое применение в нефтепереработке и нефтехимии. Их используют для получения стабильных высокооктановых бензинов, улучшения качества дизельных и котельных топлив, а также смазочных масел.

К гидрогенизационным процессам относят:

- 1) гидроочистку нефтяных фракций от серо-, азот- и кислородорганических соединений с целью повышения качества продуктов или подготовки к дальнейшей переработке;
- 2) гидрирование алкенов и аренов в нефтяных фракциях;
- 3) гидрокрекинг нефтяных фракций.

6.1. Гидроочистка

Гидроочистка дистиллятных фракций – термokatалитический процесс улучшения качества дистиллятов путем удаления из них серы, азота, кислорода, смолистых и непредельных соединений в среде водорода. По масштабам переработки процессы гидроочистки занимают ведущее место. Сырьем для гидроочистки служат прямогонные дистилляты и дистилляты вторичных процессов. Применяется с целью получения малосернистых бензинов, реактивных, дизельных, печных топлив, а также подготовки сырья для каталитического крекинга и риформинга, гидрокрекинга и др.

Основные реакции, происходящие при гидроочистке – это гидрогенолиз (разрыв) связей углерод – гетероатом с практически полным превращением серо-, азот- и кислородсодержащих органических соединений в предельные углеводороды с одновременным образованием легкоудаляемых H_2S , NH_3 и водяных паров. Например, при гидроочистке меркаптаны превращаются практически полностью:



Также при гидроочистке происходит гидрирование непредельных углеводородов и разрушение металлоорганических соединений.

Гидроочистку проводят при 250–415 °С, 1–10 МПа, соотношением водородсодержащий газ : сырье, равном (50–1000) : 1. Выход жидких продуктов обычно достигает 96–99 %, суммарный выход углеводородных газов, бензина, H_2S , NH_3 и паров H_2O – 1–4 %.

В процессе гидроочистки применяют катализаторы на основе оксидов металлов VII и VIII групп (никель, кобальт, молибден, вольфрам). В промышленности используют алюмокобальтмолибденовый (АКМ) и алюмоникельмолибденовый (АНМ) катализаторы. Катализатор АКМ имеет высокую активность и селективность по целевой реакции обессеривания, достаточно активен в гидрировании непредельных соединений. Катализатор АНМ проявляет большую активность при гидрировании ароматических и азотистых соединений.

В ходе процесса на катализаторе откладывается кокс, в результате чего катализатор теряет активность. Для восстановления активности катализатор подвергают регенерации. В зависимости от состава катализатора применяют газоздушный или паровоздушный методы регенерации. Газоздушная регенерация осуществляется смесью инертного газа с воздухом при температуре до 550 °С. При паровоздушной регенерации используют смесь воздуха и водяного пара, нагретую в печи до температуры выжигания кокса. Для цеолитсодержащих катализаторов паровоздушный способ не используют. Длительность газоздушной регенерации составляет 100–120 ч, для паровоздушной она меньше.

Принципиальная технологическая схема гидроочистки включает следующие стадии:

- 1) смешение сырья с водородсодержащим газом и предварительный подогрев смеси в теплообменнике;
- 2) нагрев смеси в трубчатой печи;
- 3) собственно гидроочистка в одно или многосекционном реакторе – стальном цилиндрическом аппарате (поскольку процесс экзотермический, в различные зоны реактора вводят холодный водородсодержащий газ);
- 4) охлаждение полученного гидрогенизата;
- 5) отделение его от водородсодержащего, а затем от углеводородных газов соответственно в сепараторах высокого и низкого давления с последующей ректификацией на целевые продукты;
- 6) очистка газов от сероводорода H_2S , аммиака NH_3 и водяных паров.

В зависимости от назначения процесса и состава сырья схемы установок гидроочистки могут различаться. Так, для облагораживания бензинов, содержащих значительное количество непредельных углеводородов, применяют так называемую селективную гидроочистку, при которой в сравнительно мягких условиях ($250\text{--}325\text{ }^\circ\text{C}$) гидрированию подвергаются главным образом диены. Для удаления из дистиллятов одновременно больших количеств сернистых, азотистых и непредельных соединений используют двухступенчатую гидроочистку: на первой ступени при $250\text{--}325\text{ }^\circ\text{C}$ гидрируются наиболее реакционноспособные диены, на второй при $320\text{--}425\text{ }^\circ\text{C}$ – остальные примеси. Для переработки высокосернистых тяжелых нефтяных фракций, содержащих повышенные количества металлорганических и коксообразующих веществ, применяют гидроочистку с предварительной подготовкой сырья в присутствии катализаторов.

В результате гидроочистки может быть снижено содержание (% по массе): серы в бензинах – с 0,6 до 10^{-5} , в дизельных топливах с 2,5 до 0,01, в вакуумных газойлях с 3,5 до 0,15; азота в бензинах с 0,03 до 10^{-4} , в вакуумных газойлях с 0,05 до 0,02. Кроме того, в нефтяных фракциях уменьшается содержание смолистых веществ, улучшаются запах и цвет, повышается устойчивость к окислению.

6.2. Гидрокрекинг

Гидрокрекинг – термokatалитический процесс, предназначенный для получения светлых нефтепродуктов (бензина, керосина, дизельного топлива), а также сжиженных газов $C_3\text{--}C_4$ при переработке под давлением водорода нефтяного сырья, имеющего молекулярную массу более высокую, чем получаемые целевые продукты.

Гидрокрекинг позволяет получать широкий ассортимент нефтепродуктов практически из любого нефтяного сырья путем подбора соответствующих катализаторов и условий и является одним из наиболее эффективных и гибких процессов нефтепереработки.

Первая установка гидрокрекинга мощностью 159 м^3 в сутки была введена в эксплуатацию в 1959 г. в США. С этого времени началось бы-

строе промышленное внедрение гидрокрекинга. Интенсивное развитие процессов гидрокрекинга объясняется целым рядом причин, а именно: увеличением спроса на высококачественные сорта топлив, вовлечением в нефтепереработку нефтей низкого качества, снижением выбросов в атмосферу продуктов сгорания сернистых топлив и углеродистых продуктов неполного сгорания низкокачественных топлив.

Для дальнейшего развития процессов гидрокрекинга характерна тенденция вовлечения в их сырьевую базу все более тяжелого и низкокачественного сырья, в первую очередь нефтяных остатков. Для нефтяных остатков характерно наличие асфальтенов, полициклических веществ, металлорганических соединений, в основном никелевых и ванадиевых, вызывающих дезактивизацию катализатора. Такого рода соединения и гидрируются, и расщепляются со скоростями, во много раз меньшими, чем низкомолекулярные сернистые и ароматические соединения. Поэтому для переработки тяжелых остатков применяют либо двухступенчатые схемы с предварительной гидрогенизацией и демеаллизацией сырья, либо одноступенчатый гидрокрекинг с трехфазной системой в кипящем слое, позволяющий выводить отработанные порции катализатора и вводить свежие.

Намечается широкое совмещение гидрокрекинга с другими процессами: каталитическим крекингом, риформингом, алкилированием, особенно важное значение приобретает проблема оптимального соотношения гидрокрекинга и риформинга.

Гидрокрекинг осуществляется действием водорода на высококипящие нефтяные фракции, главным образом вакуумный дистиллят с пределами выкипания 300–540 °С, а также на легкокипящие и среднедистиллятные прямогонные фракции и вторичные продукты их термокаталитической переработки.

В табл. 1 приведены основные реакции, протекающие в процессе гидрокрекинга.

Таблица 1

Превращения углеводородов в процессе гидрокрекинга

Исходные углеводороды	Реакции	Образующиеся углеводороды
Парафиновые (алкановые)	Изомеризация, разрыв цепи	Низкокипящие парафиновые изостроения
Нафтендовые моноциклические (циклоалкановые)	Изомеризация, гидродеалкилирование	Циклопентаны C ₆ –C ₈ и низкокипящие парафиновые изостроения
Нафтендовые бициклические	Разрыв кольца, изомеризация, гидродеалкилирование	Циклопентаны C ₆ –C ₈ и низкокипящие парафиновые изостроения
Алкилароматические	Изомеризация, диспропорционирование, гидродеалкилирование, гидрирование	Алкилароматические C ₈ –C ₉ , низкокипящие изопарафиновые и нафтендовые

Исходные углеводороды	Реакции	Образующиеся углеводороды
Нафтоароматические	Разрыв кольца	Алкилароматические C ₈ –C ₉ , низкокипящие изопарафиновые и нафтеновые
Нафталиновые	Гидрирование	Алкилароматические C ₈ –C ₉ , низкокипящие изопарафиновые и нафтеновые
Олефины	Изомеризация, разрыв цепи, гидрирование	Низкокипящие парафиновые изостроения

Процесс проводят в секционированных реакторах с неподвижными слоями (реже – с кипящим слоем) катализатора при 330–450 °С, 5–30 МПа, соотношение водородсодержащий газ : сырье составляет (600–2000) : 1, содержание водорода в циркулирующем газе – 75–95 % по объему (остальное – азот, метан, этан и бутан).

Катализаторы гидрокрекинга должны обладать повышенной активностью и избирательностью, а также должны быть бифункциональными, поскольку в их присутствии происходит глубокое расщепление сырья и гидрирование образовавшихся осколков. Поскольку наиболее ценными компонентами моторных топлив являются углеводороды изостроения, то для их получения нужны катализаторы, обладающие изомеризирующей активностью. Катализаторы гидрокрекинга чувствительны к действию азотистых соединений, что составляет основную трудность при создании катализаторов гидрокрекинга.

Наиболее распространены катализаторы гидрокрекинга, содержащие в качестве гидрирующих компонентов металлы VI и VII групп периодической системы, их сульфиды и оксиды, осажденные на различных носителях. Катализаторы содержат также активирующие добавки – серу, галоиды.

Весьма перспективными являются катализаторы на цеолитсодержащей основе. Эти катализаторы обладают высокой активностью и избирательностью, кроме того, позволяют проводить процесс без предварительной очистки сырья и при более низкой температуре. Содержание в сырье до 0,2 % азота практически не влияет на их активность. Повышенная активность катализаторов на основе цеолитов объясняется более высокой концентрацией активных кислотных центров крекинга в кристаллических цеолитах по сравнению с аморфными алюмосиликатными катализаторами.

Принципиальная схема гидрокрекинга – одноступенчатая многостадийная (обычно двухстадийная). На первой стадии сырье подвергают глубокой очистке от сернистых, азотистых, смолистых и полициклических ароматических соединений с использованием катализаторов, содержащих 12–40 % оксидов никеля, кобальта или молибдена при температуре и объ-

емной скорости подачи сырья, характерных для гидроочистки. Полученную газожидкостную смесь, не подвергая разделению, направляют на вторую стадию, где происходит собственно гидроочистка в присутствии катализаторов – оксидов или сульфидов никеля, кобальта или молибдена на носителях, которыми служат аморфные или кристаллические (цеолитсодержащие) алюмосиликаты. Для повышения выходов целевых продуктов не превращенное за один проход сырье возвращают в систему.

При использовании в качестве сырья нефтяных фракций с высоким содержанием серы, азота и полициклических ароматических углеводородов катализатор быстро теряет свою активность. В этом случае гидрокрекинг проводят в две ступени. На первой сырье облагораживают, применяя алюмокобальтмолибденовый катализатор, устойчивый к серо- и азотсодержащим соединениям, на второй используют цеолитный катализатор, содержащий благородный металл (платину, палладий, рутений). Между ступенями установлена ректификационная колонна для выделения из гидрогенизата растворенных газов и части жидких продуктов.

7. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ

Каталитический риформинг – один из важнейших процессов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, заключающийся в каталитической переработке бензиновых фракций (в основном прямогонных) под давлением водорода с целью получения высокооктановых автомобильных бензинов, ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов и др.) и водородсодержащего газа. Первые промышленные установки, на которых использовали алюмомолибденовый катализатор, называли установками гидроформинга; при переходе на платиновые катализаторы последние практически полностью заменены так называемыми установками платформинга, мощность которых составляет 0,3–1,0 млн т/год перерабатываемого сырья.

Каталитический риформинг осуществляется в реакторах с неподвижным или движущимся слоем катализатора. В первом случае процесс проводят под давлением 1,5–4 МПа, что обеспечивает достаточную продолжительность работы катализатора без регенерации. Во втором случае (давление около 1 МПа) катализатор непрерывно выводят из реакторов и подвергают регенерации в отдельном аппарате. Несмотря на разницу в технологическом оформлении и катализаторах, общий характер превращений углеводородов в обоих случаях одинаковый, различаются только скорости отдельных реакций.

Сырьем для каталитического риформинга являются бензиновые фракции, выкипающие в пределах 60 – 190 °С. Для получения автомобильных бензинов обычно применяют фракции 85–180 °С. Выход и качество бензина, состав водородсодержащего газа зависят от свойств сырья, используемого катализатора и режима процесса.

При получении ароматических углеводородов применяют узкие бензиновые фракции: 62–85 °С – для производства бензола, 95–120 °С – толуола, 120–140 °С – ксилолов. При одновременном получении нескольких ароматических углеводородов фракционный состав должен быть расширен.

Принципиальная технологическая схема каталитического риформинга включает следующие стадии:

- 1) предварительная гидроочистка сырья;
- 2) смешение очищенного сырья с водородсодержащим газом и подогрев смеси в теплообменнике;
- 3) собственно каталитический риформинг смеси последовательно в трех (иногда в четырех) реакторах – стальных цилиндрических аппарата, охлаждение полученного гидрогенизата;
- 4) отделение последнего от водородсодержащего газа в сепараторе высокого давления и от углеводородных газов в сепараторе низкого давления с последующей ректификацией на целевые продукты и их стабилизацией;
- 5) выделение ароматических углеводородов (только при целевом получении индивидуальных соединений);
- 6) осушка газов и их очистка от примесей.

На установке каталитического риформинга с неподвижным слоем катализатора гидроочищенное сырье подвергают предварительной стабилизации и ректификации в специальной колонне. Из ее верхней части отводят легкие фракции, выкипающие до 80–190 °С, и сероводород H_2S . Для переработки отбирают фракцию, выкипающую в пределах 80–190 °С; последняя в смеси с циркулирующим водородсодержащим газом поступает в три последовательно соединенных реактора. Жидкие продукты стабилизируются в специальной колонне, газообразные подаются в компрессор для циркуляции водородсодержащего газа. Типичные параметры процесса: температура 490–530 °С, давление 2–3,5 МПа, объемная скорость подачи сырья 1,5–2,5 ч⁻¹, объемное соотношение водородсодержащий газ : сырье 1500 : 1.

На установке каталитического риформинга с движущимся слоем катализатора три реактора, выполненных в виде единой конструкции, расположены один над другим. Катализатор из первого (верхнего) реактора перетекает во второй и из второго – в третий, откуда попадает в специальный регенератор. Регенерированный катализатор вновь поступает в первый реактор. Благодаря непрерывному выводу катализатора из реакционной зоны активность его значительно выше, чем на установках со стационарным слоем катализатора. Типичные параметры процесса: температура 490–540 °С, давление 0,7–1,0 МПа, объемная скорость подачи сырья 2–3 ч⁻¹, объемное соотношение водородсодержащий газ : сырье (500–800) : 1.

Основные процессы каталитического риформинга приводят к образованию ароматических и изопарафиновых углеводородов. Ароматические

углеводороды получают в результате дегидрирования 6-членных и дегидроизомеризации алкилированных 5-членных нафтяных углеводородов, а также дегидроциклизации парафиновых углеводородов. Одновременно происходят побочные реакции – гидрирование и полимеризация непредельных углеводородов, dealкилирование и конденсация ароматических углеводородов, способствующие отложению кокса на поверхности катализатора.

При каталитическом риформинге нафтяные углеводороды на 90–95 % превращаются в ароматические; степень конверсии парафиновых углеводородов зависит от давления. С повышением общего давления и одновременно парциального давления водорода снижается выход ароматических углеводородов и интенсифицируется разложение парафинов; кроме того, уменьшается коксообразование и увеличивается продолжительность работы катализатора без регенерации.

Повышение температуры и увеличение времени контакта сырья с катализатором (снижение объемной скорости подачи сырья) способствуют повышению степени ароматизации и октанового числа бензина; с возрастанием объемного соотношения водородсодержащий газ : сырье уменьшается коксообразование и увеличивается продолжительность работы катализатора.

При каталитическом риформинге используют алюмоплатиновые катализаторы – металлическую платину, нанесенную на поверхность Al_2O_3 , обработанного хлористыми или фтористыми соединениями (содержание платины Pt от 0,36 до 0,62 %, галогенов от 0,7 до 1,75 %). Увеличение активности, селективности действия и стабильности алюмоплатиновых катализаторов достигается введением в них специальных добавок: рения и иридия – для гидрирования соединений, предшествующих образованию кокса на катализаторе, германия, олова, и свинца – для предотвращения блокирования платины коксом. Полиметаллические катализаторы по сравнению с алюмоплатиновыми позволяют осуществлять каталитический риформинг в более жестких условиях, что способствует увеличению выхода целевых продуктов.

Катализаторы весьма чувствительны к каталитическим ядам. Содержание в сырье серу, азот, и воду не должно превышать соответственно 1, 1,5 и 3 мг/кг, а свинца, мышьяка и меди – соответственно 20,1 и 25 мг/т. Поэтому с целью удаления из сырья сернистых, азотистых, кислородсодержащих и металлоорганических соединений установки каталитического риформинга оборудованы специальными блоками гидроочистки с применением алюмокобальтмолибденового или алюмоникельмолибденового катализатора. Типичные параметры гидроочистки: температура 330 – 400 °С, давление 2 – 4 МПа, объемная скорость подачи сырья 6 – 8 ч⁻¹, объемное соотношение водородсодержащий газ : сырье (100 – 500) : 1.

За рубежом существует ряд разновидностей процесса каталитического риформинга: гидроформинг, платформинг, катформинг, гудрифформинг,

ультраформинг, магниформинг, рениформинг и др. Эти процессы различаются назначением, типом катализаторов, аппаратурным и технологическим оформлением.

8. СИНТЕЗ ВЫСОКООКТАНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ ТОПЛИВ

Для получения высококачественных бензинов с октановым числом по исследовательскому методу 93–98 катализат жесткого риформинга с содержанием аренов 65–70 % требуется разбавлять разветвленными алканами (изокомпонентами) с октановым числом не ниже 85–90 пунктов. Такие продукты получают в процессах изомеризации, алкилирования и полимеризации легких углеводородов и нефтяных газов. Значение процессов получения изокомпонентов возрастает в связи с жесткими нормами на содержание тетраэтилсвинца.

8.1. Изомеризация алканов C₄ – C₆

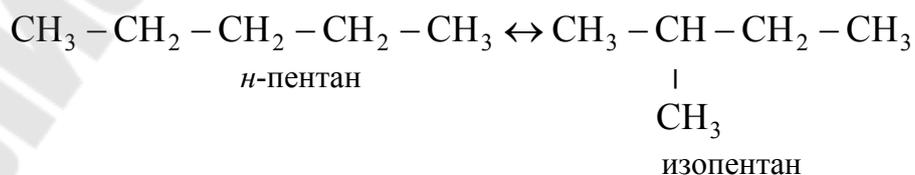
Изомеризация парафиновых углеводородов – процесс переработки легких парафинов нормального строения (n-C₄, n-C₅, n-C₆) в их изомеры.

Реакции изомеризации имеют широкое распространение в нефтеперерабатывающей промышленности. Их используют для повышения октановых чисел компонентов моторных топлив и получения индивидуальных изоалканов C₄ и C₅. Изобутан применяют в процессе алкилирования и для получения изобутилена для синтеза метил-*трет*-бутилового эфира. Изопентан подвергают дегидрированию с целью получения изопрена для нефтехимической промышленности.

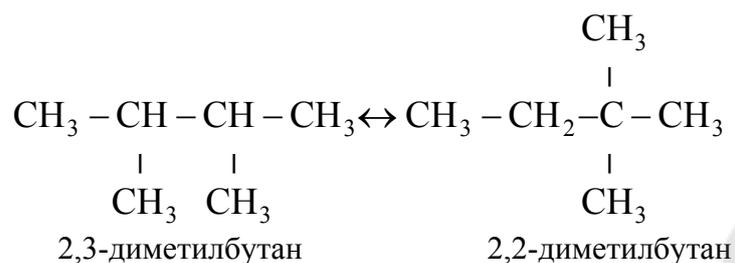
Высокооктановый компонент бензина получают изомеризацией наиболее легкой части бензина прямой перегонки – фракции C₄–C₆. Изомеризация высших алканов не дает существенного повышения октанового числа. Вместе с тем слаборазветвленные алканы с длинной цепью являются желательными компонентами реактивных и дизельных топлив, а также масляных фракций. Они имеют низкую температуру застывания и хорошие цетановые и вязкостно-температурные характеристики. Изомеризация высокомолекулярных алканов повышает качество топлив и масел и в ряде случаев успешно конкурирует с депарафинизацией нефтяных фракций.

При изомеризации протекают реакции в следующих направлениях:

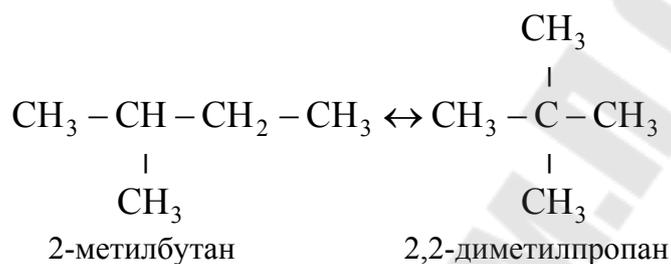
а) превращение углеводородов нормального строения в разветвленные:



б) перемещение метильного радикала вдоль углеводородной цепи:



в) изменение числа метильных радикалов в цепях разветвленных углеводородов:



В процессе изомеризации используют бифункциональные катализаторы металл-носитель, металлическими компонентами которых являются платина или палладий, а носителями – фторированный или хлорированный оксид алюминия, аморфные или кристаллические алюмосиликаты. Алюмоплатиновые катализаторы, промотированные фтором, называют высокотемпературными, они требуют температуры 360–420 °С; металл-цеолитные катализаторы (среднетемпературные) используются при 230–380 °С; алюмоплатиновые, промотированные хлором (низкотемпературные) – при 100–200 °С. Для увеличения выхода целевого продукта процесс ведут с рециркуляцией. Для подавления нежелательных реакций осуществляют циркуляцию водородсодержащего газа.

Процесс изомеризации бензиновой фракции осуществляется при следующих технологических параметрах: катализатор ИП-62 – платинированный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, промотированный фтором; температура 360 – 400 °С; давление 2,8–3,0 МПа; объемная скорость подачи сырья 1,6–2,0 ч⁻¹; срок службы катализатора 14–40 мес; суммарный выход изопентан на превращенный *n*-пентан 97,0 %; циркуляция водородсодержащего газа ~ 900 м³ на 1 м³ сырья.

Схема установки изомеризации представлена на рис. 6. Установка включает два блока: ректификации и изомеризации. Сырье – исходная фракция н.к. – 62 °С после смешения с рециркулятом (*n*-пентаном) и нагрева в теплообменнике 2 поступает в изопентановую колонну 3. С верха колонны смесь изопентана и бутанов поступает на разделение в колонну 4. Из колонны 4 сверху выводят бутаны, а снизу целевой изопентан. С низа колонны 3 смесь *n*-пентана и гексанов поступает на разделение в *n*-пентановую колонну 5, остаток которой разделяется в колонне 6 на целевой продукт изогексан и *n*-гексан.

Ректификат колонны 5 – сырье реакторного блока, после нагрева в теплообменнике 8, поступает в трубчатую печь 9 и далее в реактор 7. Из реактора изомеризат поступает в сепаратор водородсодержащего газа 10 и далее в стабилизационную колонну 12. С верха стабилизационной колонны выводятся углеводородные газы, а остаток направляется на смешение с исходным сырьем. Из сепаратора водородсодержащий газ поступает в адсорбер – осушитель и далее на смешение с сырьевым потоком блока изомеризации.

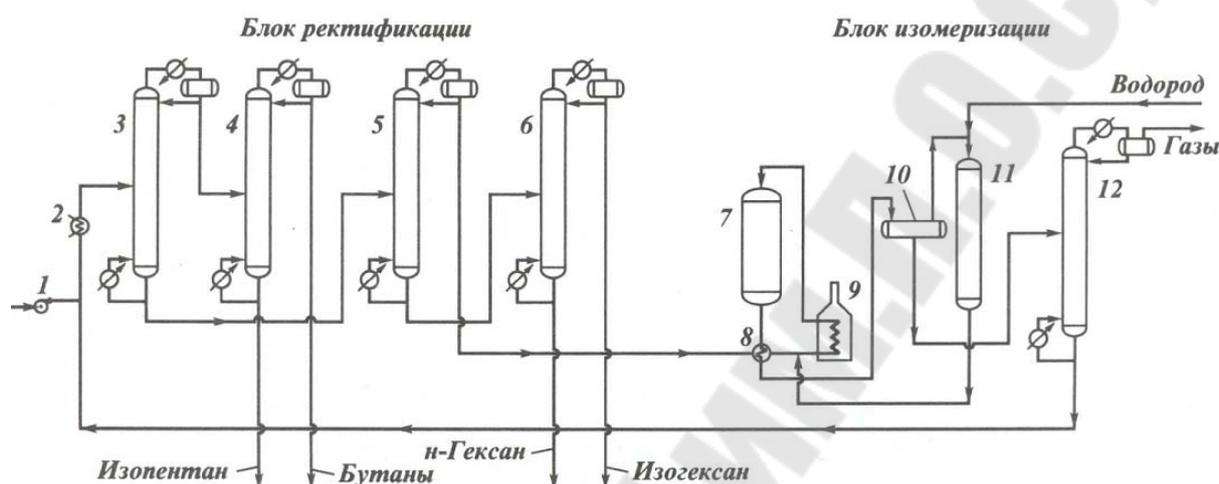


Рис. 6. Схема установки изомеризации:

- 1 – насос; 2, 8 – теплообменники; 3 – изопентановая колонна; 4 – бутановая колонна; 5 – *n*-пентановая колонна; 6 – изогексановая колонна; 7 – реактор; 9 – трубчатая печь; 10 – сепаратор водородсодержащего газа; 11 – адсорбер-осушитель газа; 12 – стабилизационная колонна

Платина и палладий, входящие в состав катализаторов изомеризации, отравляются серой. Поэтому содержание серы в сырье должно быть, как правило, менее 0,002 % мас. Катализаторы на основе цеолитов более стойки к отравлению серой.

Если компонентом катализатора является оксид алюминия, активированный галоидом, то сырье нужно тщательно осушать, так как вода снижает активность катализатора, вытесняя из него галоид; содержание воды в продукте, поступающем в реактор, не должно, как правило, превышать $1 \cdot 10^{-3}$ % мас.

8.2. Алкилирование изоалканов алкенами

Алкилирование – каталитический процесс производства высокооктанового компонента бензина на основе взаимодействия изобутана с бутиленами и пропиленом.

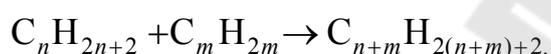
Сырьем для алкилирования служат бутан-бутиленовая и пропан-пропиленовая фракции, получаемые в основном в процессе разделения газов каталитического и термического крекинга. В промышленных условиях обычно используют пропан-пропиленовую фракцию в смеси с бутан-

бутиленовой в соотношении, обеспечивающем содержание пропилена менее 50 % от суммы алкенов C_3 и C_4 .

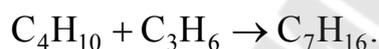
Целевыми продуктами процесса являются легкий и тяжелый алкилаты. Легкий алкилат (имеет конец кипения $85\text{ }^\circ\text{C}$ и октановое число 91–95 по моторному методу) является компонентом автомобильного и авиационного бензинов, тяжелый алкилат (выкипает в пределах $185\text{--}310\text{ }^\circ\text{C}$) применяется как компонент дизельного топлива или как растворитель.

Алкилат обладает оптимальным комплексом эксплуатационных свойств. Октановое число основного продукта алкилирования изобутана бутенами – 2,2,4-триметилпентана (изооктана) принято за 100.

Алкилирование разветвленных алканов алкенами в общем виде описывают уравнением:



Или для рассматриваемого конкретного случая:



Катализаторами алкилирования могут служить те же вещества кислотного типа, что и для алкилирования ароматических углеводородов: $AlCl_3$, HF (безводная), H_2SO_4 . На отечественных установках используют 98–99%-ную серную кислоту.

При алкилировании наблюдается ряд побочных реакций: деструктивное алкилирование, уменьшающееся при понижении температуры, полимеризация алкенов, подавляемая избытком изобутана, а также взаимодействие алкенов с катализатором (серной кислотой) с образованием сложных эфиров (сульфатирование алкенов). Применение избытка изоалканов подавляет все побочные реакции, положительно влияет на выход и качество алкилата, повышает его октановое число, снижает расход катализатора. Оптимальным является отношение изоалкан : алкен равное (4 – 6) : 1.

Алкилирование проводят под давлением, для того чтобы углеводороды находились в жидкой фазе. Процесс является гетерогенным, реакция протекает в эмульсии кислота – углеводород на границе раздела фаз или в среде (в тонкой пленке) кислоты. Процесс алкилирования лимитируется массопередачей реагентов из углеводородной фазы в кислотную, поэтому важную роль играет интенсивное перемешивание, необходимое для создания однородной эмульсии.

С использованием серной кислоты в качестве катализатора температура процесса равна $5\text{--}15\text{ }^\circ\text{C}$, давление $0,3\text{--}0,6\text{ МПа}$, концентрация серной кислоты 98–99 %. С использованием фтороводородной кислоты температура процесса – $20\text{--}30\text{ }^\circ\text{C}$. Расход серной и фтороводородной кислот составляет 250 кг и 0,7 кг на тонну алкилата.

Схема установки сернокислотного алкилирования приведена на рис. 7. Сырьевая смесь охлаждается испаряющимся бутаном в холодильнике 2 и вводится пятью параллельными потоками в смесительные секции каскадного реактора 1. В первую секцию подают также циркулирующий изобутан и серную кислоту. Из отстойной зоны реактора снизу выводят серную кислоту (на циркуляцию или сброс) и жидкую часть углеводородной смеси, которая проходит коалесцирующий аппарат 12, где из углеводородной смеси отделяются мельчайшие капли серной кислоты.

Далее углеводородная смесь проходит защелачивание и поступает на разделение в систему простых ректификационных колонн, соединенных последовательно по остатку: деизобутанизатор 8, дебутанизатор 9 и колонну 10, с верха которой отводится целевой продукт – легкий алкилат, а с низа – тяжелый алкилат. Изобутан с верха колонны 8 поступает на циркуляцию в первую смесительную секцию реактора. Подвод тепла в низ ректификационных колонн осуществляется конденсирующимся водяным паром.

Пары углеводородов, образующиеся в реакторе, через каплеотбойник 3 поступают на прием компрессора 4, который подает их через холодильник в емкость 5. Из емкости часть углеводородов поступает в реактор, а другая часть насосом подается в пропановую колонну 6, которая служит для вывода из системы накопившегося пропан. С низа колонны поток углеводородов (изобутана) частично циркулирует через сырьевой холодильник 2 и прием компрессора 4, а частично присоединяется к общему потоку циркулирующего изобутана.

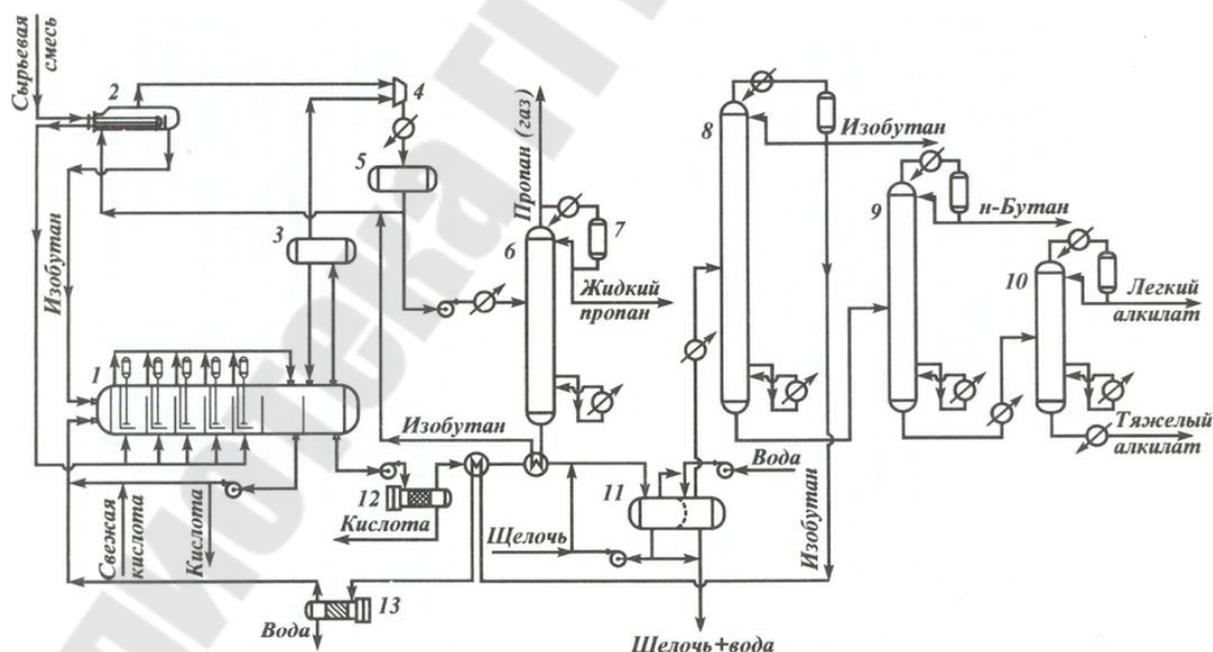


Рис. 7. Схема установки сернокислотного алкилирования изобутан алкенами:
 1 – реактор; 2 – холодильник; 3 – каплеотбойник; 4 – компрессор; 5 – емкость;
 6 – пропановая колонна; 7 – емкость орошения; 8 – изобутановая колонна;
 9 – бутановая колонна; 10 – колонна разделения алкилата; 11 – отстойник;
 12 – коалесцирующий аппарат; 13 – сепаратор

8.3. Полимеризация алкенов

Полимеризация алкенов – процесс получения низкомолекулярных полимеров пропилена и бутилена. Цель процесса – производство моторного топлива (полимербензина) и сырья для нефтехимии.

Основой процесса служит реакция соединения молекул низкомолекулярных веществ – мономеров в продукты с большей молекулярной массой – полимеры, не сопровождающаяся образованием побочных продуктов. Ограниченная реакция полимеризации с получением низкомолекулярных соединений называется олигомеризацией.

Сырьем процесса олигомеризации служит пропан-пропиленовая (ППФ) и бутан-бутиленовая (ББФ) фракции, получаемые на газодиффузионных установках разделения непредельных газов.

Полимеризацию ППФ осуществляют в двух вариантах: 1) получение полимербензина; 2) производство тримеров и тетрамеров пропилена как сырья для нефтехимического синтеза. При выработке полимербензина получают следующие продукты: 1) полимербензин – компонент автомобильного бензина (обладает низкой стабильностью), октановое число 96–97 (исследовательский метод); 2) фракцию выше 205 °С – компонент дизельного топлива; 3) отработанную пропан-пропиленовую фракцию. При выработке сырья для нефтехимии полимеризат делится на фракции н.к. – 125 °С; 125–175 °С; 175–260 °С соответственно димеров, тримеров и тетрамеров пропилена.

Катализатором в процессе служит фосфорная кислота, нанесенная на кизельгур или кварц. Условия процесса: температура 190–230 °С, давление 1,7 – 8 МПа, объемная скорость подачи сырья 0,5 – 10 ч⁻¹.

Реакция полимеризации олефинов протекает с выделением тепла, примерно 1550 и 725 к Дж на 1 кг пропилена и бутилена соответственно.

На технологических установках используют два типа реакторов: камерные и трубчатые. В камерных реакторах катализатор размещают послойно и теплоотвод осуществляется непосредственным смешением – вводом охлажденной пропан-пропиленовой фракции между отдельными слоями. В трубчатых реакторах кожухотрубчатого типа или типа «труба в трубе» катализатор помещен в трубном пространстве, тепло отводится через стенку кипящей водой, циркулирующей через межтрубное пространство.

Схема установки полимеризации приведена на рис. 8. Сырье из емкости высокого давления после нагрева в теплообменнике 2 и подогревателе 3 поступает в реактор 4. С низа реактора продукты реакции после охлаждения в теплообменнике и холодильнике 5 направляются в депропанизатор 6. С верха депропанизатора 6 пропан-пропиленовая фракция поступает на орошение колонны, а также в межсекционные пространства реактора как хладагент; балансовое количество фракций отводится с установки. С низа депропанизатора получают полимербензин. В случае выработки сырья для

нефтехимии остаток колонны 6 разделяют в колоннах 7 и 8 на отдельные фракции: смеси димеров и тримеров пропилена (фракция н.к. – 175 °С), тетрамеров (фракция 175–260 °С) и на тяжелые полимеры.

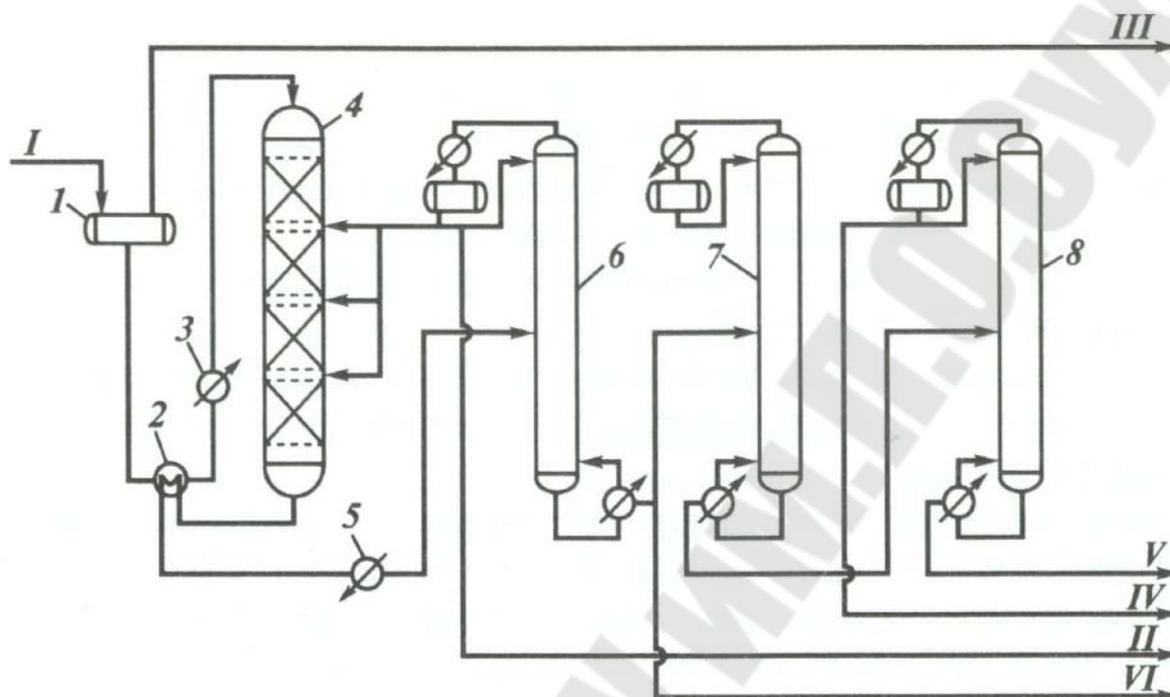


Рис. 8. Схема установки полимеризации пропан-пропиленовой фракции: 1 – емкость; 2 – теплообменники; 3 – подогреватель; 4 – реактор; 5 – холодильник; 6 – депропанизатор; 7, 8 – ректификационные колонны.

Потоки: I – свежая пропан-пропиленовая фракция; II – отработанная пропан-пропиленовая фракция; III – смесь димеров и тримеров пропилена; IV – смесь тетрамеров пропилена; V – тяжелые полимеры; VI – полимербензин

8.4. Сжиженные газы и высокооктановые кислородсодержащие продукты

Сжиженные углеводородные газы имеют высокую антидетонационную стойкость (октановое число 93–100 по исследовательскому методу) и являются полноценным заменителем неэтилированного бензина. Кроме того, сжиженные газы являются экологически чистым топливом: при переходе с бензина на сжиженные газы выбросы оксида углерода снижаются в 5 раз, а выбросы углеводородов – более чем на 50 %.

В качестве высокооктановых добавок к бензинам применяют также кислородсодержащие вещества, имеющие октановые числа смешения 120–150 пунктов (низшие алифатические спирты, метил-*трет*-бутиловый эфир).

9. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АВТОМОБИЛЬНОГО ТРАНСПОРТА И ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

9.1. Экологические требования к автотранспорту

Одной из главных проблем экологической безопасности населения является негативное воздействие автотранспортных средств на окружающую среду и здоровье населения. Снижение отрицательного влияния автомобилей на окружающую среду достигается, прежде всего, совершенствованием двигателей и ужесточением норм на выбросы с отработавшими газами. Так, например, введение замкнутой системы вентиляции картера двигателя позволило снизить выбросы углеводородов на 30 %, применение рециркуляции отработавших газов уменьшает выбросы оксида углерода на 20 %, оксидов азота на 60 % и увеличивает количество несгоревших углеводородов на 10 %.

Важнейшим техническим средством борьбы с токсичными продуктами сгорания бензинов является применение в автомобилях трехкомпонентных каталитических нейтрализаторов (дожигателей) отработавших газов. Использование на современных автомобилях таких нейтрализаторов позволяет снизить количество вредных выбросов на 95–98 %.

В настоящее время качество вырабатываемых моторных топлив должно полностью удовлетворять требованиям имеющегося автомобильного парка и отвечать законодательно установленным экологическим нормам.

В связи с жесткими экологическими требованиями нефтеперерабатывающая промышленность мира находится сегодня на переломном этапе, направленном на производство самых экологически чистых топлив за всю историю ее существования.

Понятие «экологически чистые моторные топлива» охватывает широкий диапазон топливных характеристик: снижение содержания серы, введение оксигенатов, снижение содержания бензола и других ароматических, а также олефиновых углеводородов, повышение октановых чисел бензинов и применение пакета присадок.

Основные требования к автомобильным бензинам для обеспечения норм на выбросы Евро-2,3,4,5 приведены в табл. 2.

Количество вредных выбросов с отработавшими газами напрямую зависит от расхода топлива автомобилем. Влияние качественных характеристик бензина на его расход автомобилем значительно менее существенно, чем такие факторы, как вес автомобиля, его техническое состояние, условия эксплуатации и др. Тем не менее детонационная стойкость, плотность, испаряемость бензина связаны с расходом топлива автомобилем. Так, например, повышение октанового числа на 1 ед. при соответствующем изменении степени сжатия позволяет снизить расход топлива на 1 %.

**Требования к автомобильным бензинам
Европейского Экономического сообщества**

Показатель	Евро-2	Евро-3, 2002 г.	Евро-4, 2005 г.	Евро-5, 2008 г.
Содержание бензола, %, макс.	5,0	1,0	1,0	1,0
Содержание серы, макс.	0,05 %	150 ppm	50 ppm	10 ppm
Содержание ароматических углеводородов, %, макс.	–	42	35	35
Содержание олефиновых углеводородов, %, макс.	–	18	18	14
Содержание кислорода, %, макс.	–	2,3	2,7	2,7
Фракционный состав, %				
до 100 °С перегоняется, не менее	–	46	46	46
до 150 °С перегоняется, не менее	–	75	75	75
Давление насыщенных паров, кПа, не более	–	60	60	60

В связи с тем, что применение более высокооктановых бензинов способствует снижению вредных выбросов транспортными средствами, в Европе обсуждается вопрос о повышении требований к октановому числу бензинов с 95 ед. до 98–100 ед. по исследовательскому методу.

Из всех характеристик бензина, влияющих на экологию топлива, плотность является наиболее важной: наибольшая экономия топлива достигается при использовании бензинов с оптимальной плотностью.

С целью снижения количества озона, образующегося в нижних слоях атмосферы, и выбросов СО с отработавшими газами автомобилей наиболее целесообразно добавить в бензин кислородосодержащие соединения, в первую очередь эфиры. Эфиры имеют более низкую фотохимическую активность, чем большинство углеводородов, содержащихся в бензинах, и вовлечение их в состав бензинов приводит к снижению образования озона в воздушной среде. При этом для производства эфиров используют олефины, которые попадают в воздух вследствие испарения бензина и способствуют образованию озона.

Кислород, содержащийся в компонентах бензина, способствует уменьшению образования СО при сгорании.

9.2. Требования к качеству автомобильных бензинов

Вырабатываемые автомобильные бензины должны соответствовать установленным требованиям и обладать рядом физических и химических свойств, делающих их пригодными для применения в двигателях и обеспечивающих экологическую безопасность при перевозке, хранении и использовании. Требования, предъявляемые к качеству современных автомобильных бензинов, подразделяют на четыре группы:

1) *требования от производителей автомобилей для обеспечения нормальной работы двигателя.* Сжигание бензина в смеси с воздухом в камере сгорания должно происходить с нормальной скоростью без возникновения детонации на всех режимах работы двигателя в любых климатических условиях. Это требование устанавливает нормы на детонационную стойкость бензина.

Необходимо, чтобы бензин имел высокую теплоту сгорания, минимальную склонность к образованию отложений в топливной и впускной системах, а также нагара в камере сгорания. Продукты сгорания не должны быть токсичными и коррозионно-агрессивными.

Испаряемость бензинов должна обеспечивать приготовление горючей смеси при любых температурах эксплуатации двигателей. Это требование регламентирует такие свойства и показатели качества бензина, как фракционный состав, давление насыщенных паров, склонность к образованию паровых пробок;

2) *требования от производителей бензинов, обусловленные возможностями нефтеперерабатывающей промышленности.* Эти требования накладывают ограничения на показатели фракционного состава и углеводородного состава, содержание серы и различных антидетонаторов.

Условия массового производства требуют обеспечения возможности использования нефтяного сырья с возможно более широким варьированием по углеводородному и фракционному составам и содержанию различных сернистых соединений, что определенным образом влияет на установление норм в спецификациях на соответствующие показатели качества бензинов.

Требования производителей автомобилей очень часто идут вразрез с требованиями нефтепереработчиков, и в этих случаях необходимо определить оптимальный экономически целесообразный уровень этих требований;

3) *требования, связанные с транспортированием и хранением автомобильных бензинов.* Обусловлены необходимостью сохранения их качества в течение нескольких лет.

Требования, связанные с транспортированием и хранением, регламентируют такие свойства автобензина, как физическая и химическая стабильность, склонность к потерям от испарения и образования паровых пробок, растворимость воды, содержание коррозионно-агрессивных соединений и т. д.;

4) *экологические требования.*

Источниками токсичных выбросов автомобилей являются отработавшие и картерные газы, а также пары топлива из впускной системы и топливного бака. Отработавшие газы содержат оксид углерода, оксиды азота и серы, несгоревшие углеводороды и продукты их неполного окисления, элементарный углерод (сажа), продукты сгорания различных присадок,

например оксиды свинца и галогениды свинца при использовании этилированных бензинов, а также азот и неизрасходованный на сгорание топлива кислород воздуха.

С целью снижения вредных веществ в отработавших газах современные автомобили оснащают каталитическими системами их нейтрализации, позволяющими «дожигать» несгоревшие углеводороды и оксид углерода до CO_2 , а оксиды азота – восстанавливать до азота.

Экологические свойства бензинов обеспечиваются ограничениями по содержанию отдельных токсичных веществ, по групповому углеводородному составу, по содержанию низкокипящих углеводородов, а также серы и бензола. Эти ограничения позволяют обеспечить надежную работу каталитической системы нейтрализации отработавших газов и способствуют уменьшению воздействия автомобильного парка на загрязнение окружающей среды.

Основной тенденцией достижения компромисса в требованиях к качеству автобензинов является совершенствование существующих и создание новых современных процессов в нефтепереработке с целью удовлетворения возрастающих экологических и эксплуатационных требований к двигателям автомобилей.

10. ПРОИЗВОДСТВО БИТУМОВ

Нефтеперерабатывающая промышленность выпускает дорожные, строительные, кровельные, изоляционные, специальные битумы. Они могут быть в твердом, полутвердом и жидком состоянии.

Различают битумы: остаточные (содержатся в остатках от перегонки смолистых нефтей и дистиллятов крекинга); окисленные (полученные высокотемпературным окислением гудронов воздухом, крекинг-остатков и других продуктов нефтепереработки); компаундированные (полученные смешением остаточных и окисленных битумов).

Наиболее распространены установки по производству битумов с окислением сырья в окислительных колоннах или змеевиках трубчатых печей. Схема установки производства окисленных битумов приведена на рис. 9. Сырье – гудрон нагревается в трубчатой печи 1 и поступает на верх окислительной колонны 2. В колонне гудрон движется в противотоке с воздухом, поступающем к распределителю по внутренней трубе. Газообразные продукты окисления с верха окислительной колонны направляются в конденсатор смешения 4. Несконденсированные газы поступают в печь дожига продуктов окисления 6. На установке предусмотрена подача в колонны окисления рециркулята, который отбирается после воздушных холодильников.

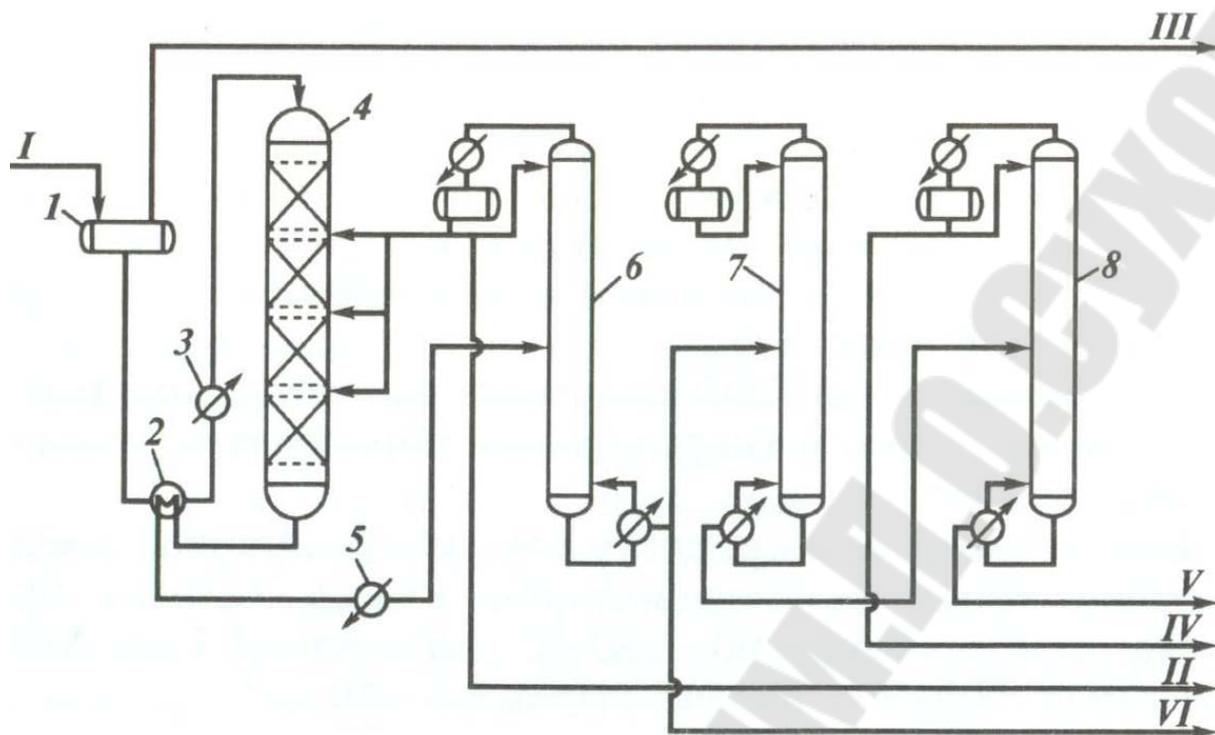


Рис. 9. Схема установки производства битумов:
 1 – трубчатая печь; 2 – окислительные колонны; 3 – поршневые насосы;
 4 – конденсатор смешения; 5 – воздушные холодильники;
 6 – печь дожигания газов окисления

Битум с низа окислительной колонны выводится поршневым насосом 3 и после охлаждения в воздушном холодильнике 5 поступает в раздаточные емкости для налива в железнодорожные цистерны и автобитумовозы или для разлива в 200-килограммовые бумажные крафт-мешки.

11. ПРОИЗВОДСТВО МАСЕЛ

Производство масел – совокупность процессов, направленных на получение масляных фракций, их очистку, компаундирование и введение присадок для придания маслам заданных свойств.

В зависимости от назначения выпускают следующие масла: моторные (для карбюраторных, дизельных и авиационных двигателей), трансмиссионные (для зубчатых передач), турбинные, компрессорные (для воздушных и холодильных компрессоров), промышленные (общего назначения и специальные), приборные и др.

Технология получения масел включает следующие основные этапы (рис. 10): получение масляных фракций в остатке гудрона путем вакуумной перегонки мазута; получение из масляных фракций и гудрона базовых масел путем очистки – удаления нежелательных компонентов; компаундирование – получение товарных масел.

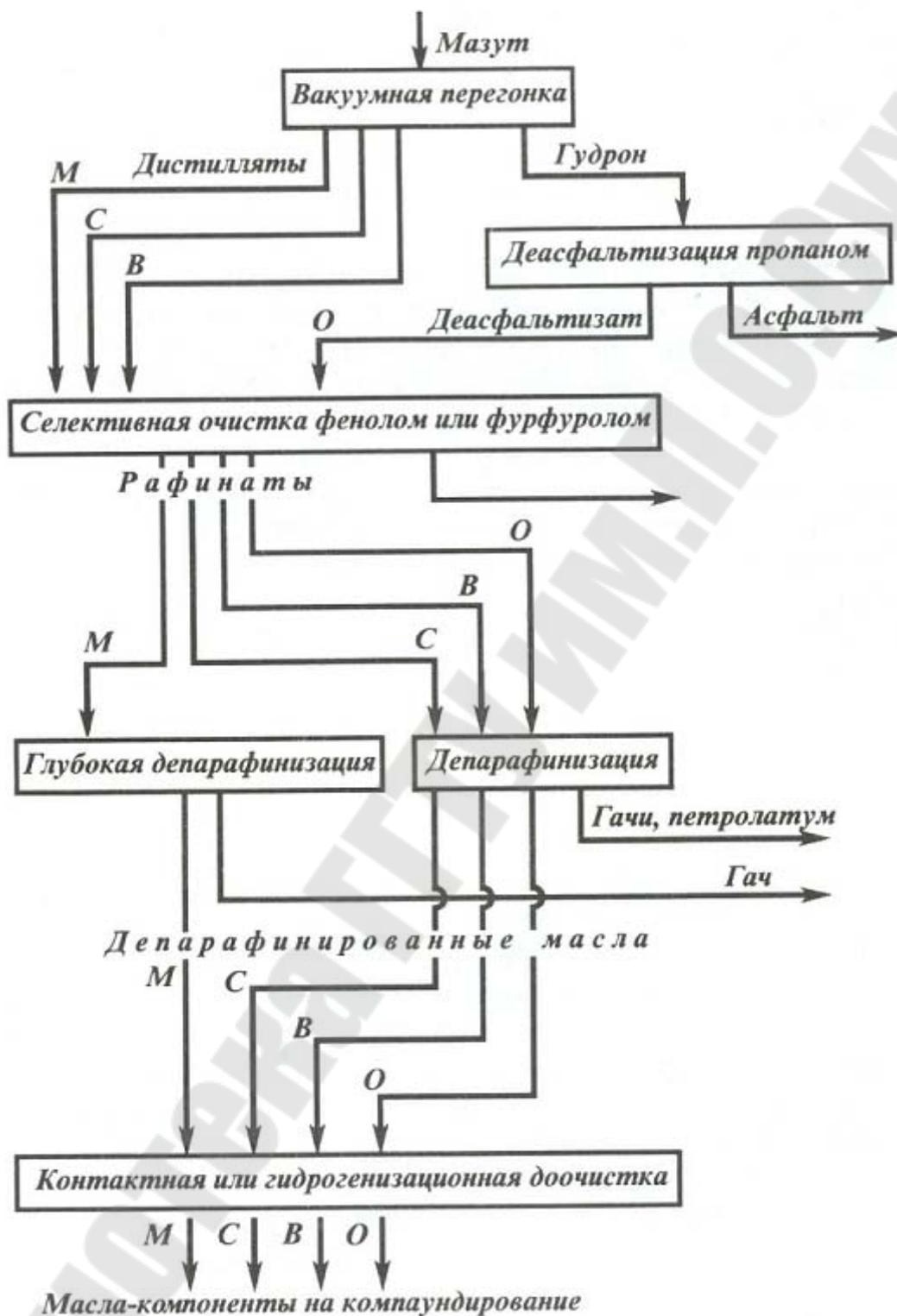


Рис. 10. Блок-схема производства масел:
 Продукты: М – маловязкий продукт; С – средней вязкости; О – остаточный

В зависимости от исходного сырья масла разделяют на дистиллятные и остаточные. Получают базовые масла из масляных фракций и гудрона посредством использования процессов *экстракции*: селективной очистки мас-

ляных фракций избирательными растворителями (фенолом, фурфуролом и др.); *деасфальтизации* гудрона пропаном; *депарафинизации* – выделения из перерабатываемого сырья парафинов и церезинов. В этих процессах, осуществляемых при помощи избирательных растворителей, происходит образование экстрактного и рафинатного растворов. При селективной очистке масел целевые компоненты переходят в рафинатный раствор, при деасфальтизации и депарафинизации – в экстрактные растворы.

На конечной стадии целевые масла подвергаются контактной или гидрогенизационной очистке и поступают на компаундирование и смешение с присадками.

12. ДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ МАСЕЛ

Депарафинизация масел – процесс удаления высокоплавких (в основном парафиновых) углеводородов. Процесс служит для получения масел с низкой температурой застывания, а также парафинов и церезинов.

Сырьем являются рафинаты селективной очистки. Различают обычную депарафинизацию – получение масел с температурой застывания от -10 до -15 °С и глубокую (низкотемпературную) – с температурой застывания ниже -30 °С.

Продуктами депарафинизации являются :

- 1) депарафинированные масла, которые затем подвергают доочистке;
- 2) неочищенные гачи (депарафинизация дистиллятных масел) – сырье для производства твердых парафинов;
- 3) петролатумы (депарафинизация остаточных масел) – сырье для получения церезинов.

При депарафинизации применяют различные растворители; в частности, находят применение смесь метилэтилкетона с толуолом. Растворитель при температуре процесса должен хорошо растворять жидкие углеводороды сырья и не растворять твердые.

При производстве масел с температурой застывания выше -20 °С в качестве хладагента используют аммиак или пропан, в случае низкозастывающих масел применяют двухступенчатую систему охлаждения (хладагент второй ступени – этан).

Процесс депарафинизации включает следующие стадии: растворение исходного сырья; охлаждение и кристаллизацию высокоплавких углеводородов; выделение твердой фазы из раствора масла, гача или петролатума.

Сырье (рис. 11), после смешения с растворителем, проходит теплообменник 1 и поступает в регенеративные кристаллизаторы 2, где сырьевой раствор охлаждается и за счет регенерации холода отходящего раствора депарафинированного масла происходит *кристаллизация*. Далее сырьевой раствор поступает в кристаллизаторы 3, где хладагентом служит жидкий аммиак, пропан или этан. Из кристаллизатора 3 образовавшаяся

суспензия твердых углеводородов поступает в барабанные вакуум-фильтры 4. В зависимости от схемы процесса растворитель может вводиться в любом месте по ходу обрабатываемого потока. Из фильтров основной поток фильтрата как хладагент поступает в регенеративные кристаллизаторы. Лепешку твердых парафинов в вакуум-фильтрах промывают холодным растворителем и затем направляют в отделение регенерации из нее растворителем 6. Промывочный растворитель вместе с основным потоком фильтрата поступает в отделение регенерации растворителя из раствора депарафинированного масла 5.

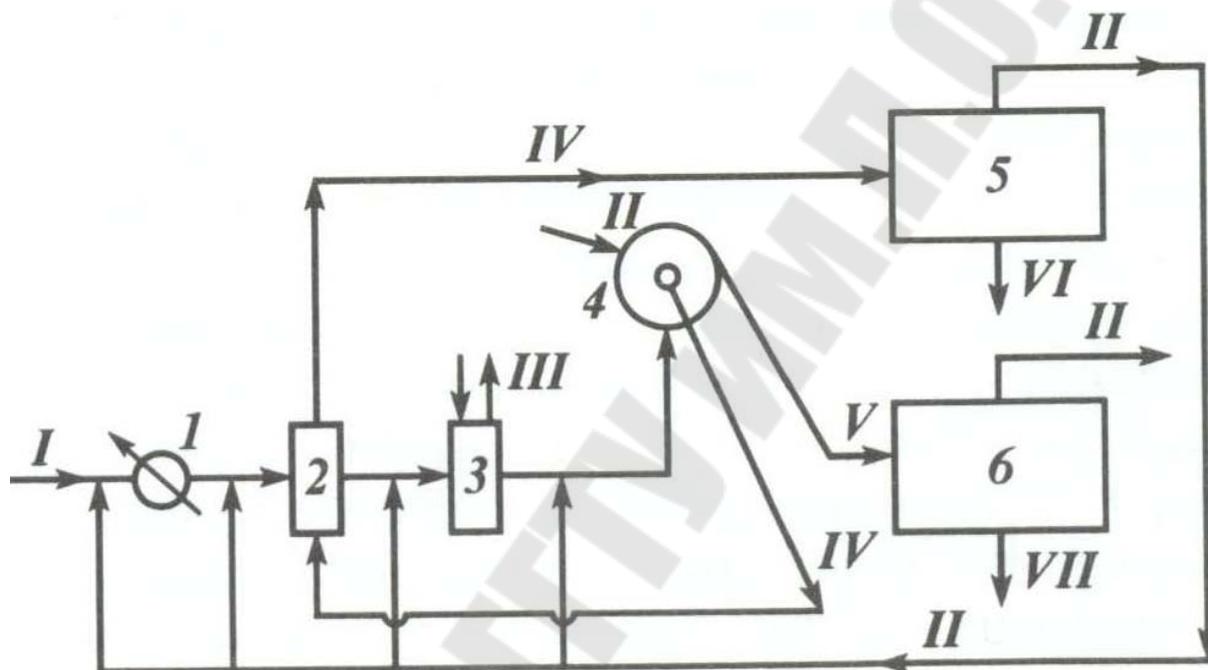


Рис. 11. Принципиальная схема установки депарафинизации масел: 1 – теплообменник; 2 – регенеративные кристаллизаторы; 3 – кристаллизаторы, использующие хладагент; 4 – вакуумные фильтры; 5, 6 – отделения регенерации растворителя из растворов депарафинированного масла и гача или петролатума соответственно.

Потоки: I – сырье; II – растворитель; III – хладагент; IV – раствор депарафинизированного масла; V – раствор гача или петролатума; VI – депарафинизированное масло; VII – гач или петролатум

Обычно на установках депарафинизации для уменьшения содержания масла в гаче фильтрование осуществляют в две ступени: из первой ступени раствор масла выводят на регенерацию, а раствор гача смешивают с растворителем и подают на фильтрование во вторую ступень.

13. ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИЯ ПРОПАНОМ

Деасфальтизация пропаном – экстракционный процесс выделения масляной части из остаточного сырья (гудрона). Избирательный растворитель – пропан 95–96%-ной чистоты. В результате контакта с гудроном об-

разуется экстрактивный раствор – целевое масло, растворенное в пропане, и рафинатный раствор, содержащий асфальтосмолистые вещества и полициклические ароматические углеводороды. После разделения экстрактивного и рафинатного растворов выделяется (регенерация) пропан. При этом из экстрактивного раствора получают целевой продукт (деасфальтизат), а из рафинатного раствора – рафинат (асфальт).

Температура процесса лежит в интервале 50–85 °С. При одноступенчатой деасфальтизации кратность пропан : сырье составляет (5 – 8) : 1.

Схема установки одноступенчатой деасфальтизации представлена на рис. 12.

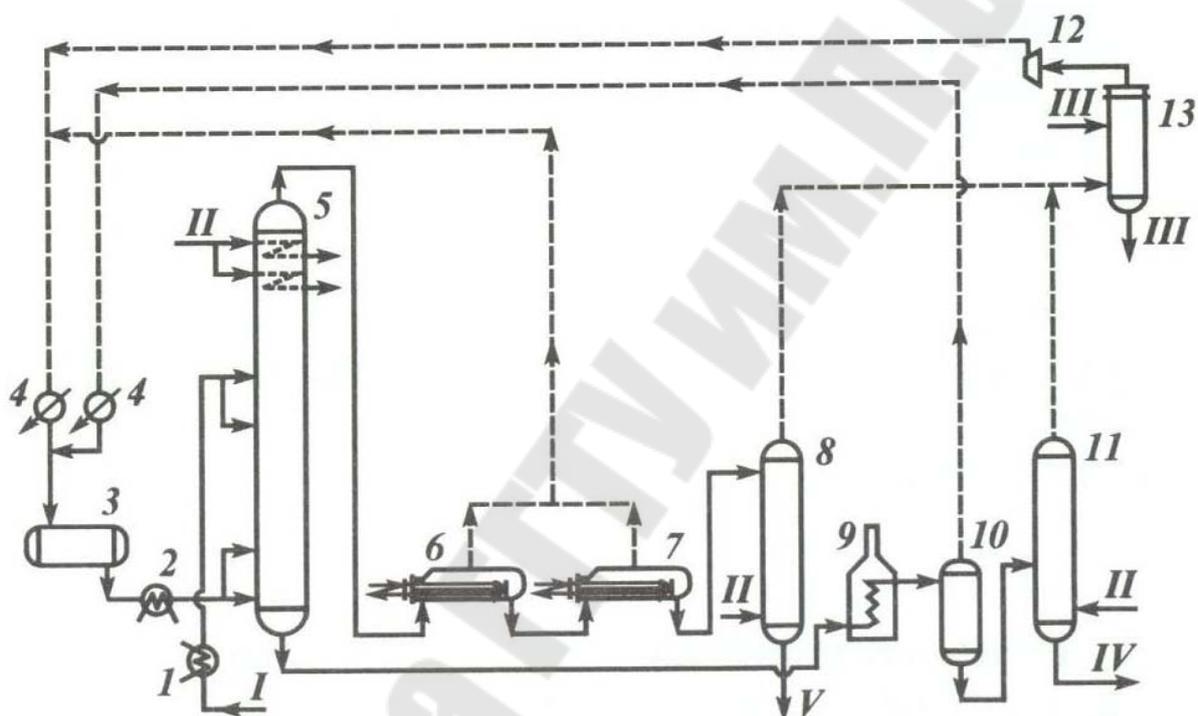


Рис. 12. Схема установки одноступенчатой деасфальтизации гудрона пропаном:

1 и 2 – паровые подогреватели; 3 – емкость сжиженного пропана;
4 – холодильники-конденсаторы; 5 – экстракционная колонна; 6, 7 – испарители;
8, 11 – отпарные колонны; 9 – трубчатая печь; 10 – испарительная колонна;
12 – компрессор; 13 – конденсатор смешения.

Потоки: I – сырье (гудрон); II – водяной пар; III – вода; IV – асфальт;
V – деасфальтизированное масло

Сырье – гудрон после нагрева паром в подогревателе 1 поступает в верхнюю часть экстракционной колонны 5. Сжиженный пропан из емкости 3 после подогревателя 2 вводится в низ экстракционной колонны и движется вверх противоточно сырью. Раствор деасфальтизированного масла с верха экстракционной колонны проходит последовательно испарители 6 и 7, в которых благодаря ступенчатому понижению давления и повышению температуры происходит испарение пропана. После испарителей рас-

твор поступает в отпарную колонну 8, где остаток пропана отпаривается водяным паром. С низа 8 деасфальтизированное масло откачивается с установки.

Асфальтовый раствор выводится с низа экстракционной колонны, нагревается в трубчатой печи 9 и поступает под давлением в испарительную колонну 10, где от него испаряется основная часть пропана. Остатки пропана отпариваются водяным паром в колонне 11, с низа которой выводится асфальт. Пары пропана высокого давления из испарителей 6 и 7 и испарительной колонны 10 направляются в емкость для сжиженного пропана 3. Пропан низкого давления из отпарных колонн 8 и 11 после отделения водяного пара в конденсаторе 13 сжимается компрессором 12 и также поступает через холодильники-конденсаторы 4 в емкость 3.

14. ПРИМЕР ВЫБОРА ОСНОВНОГО ВАРИАНТА ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Важнейшим фактором, определяющим возможность и экономическую целесообразность производства того или иного товарного продукта, является знание состава и свойств перерабатываемых нефтей. Поэтому, при реализации направления переработки любой товарной нефти, прежде всего проводят комплексное исследование технологических, физико-химических характеристик, фракционного и структурно-группового состава нефтей и их фракций (бензиновой, керосиновой, дизельной, масляных фракций 350 – 420 °С или 420 – 500 °С, остатка >500 °С или > 420 °С). Такие исследования проводят с использованием физико-химических, хроматографических, масс-спектрометрических методов, инфракрасной и атомно-эмиссионной спектроскопии.

В табл. 3 приведены основные физико-химические свойства трех образцов нефтей, различных по исходным физико-химическим параметрам, но типичных для разрабатываемых нефтяных месторождений Республики Беларусь

Таблица 3

Основные физико-химические свойства нефтей

Параметр	Нефть № 1 (Южно-Александровское месторождение)	Нефть № 2 (Товарная нефть основного потока)	Нефть № 3 (Северо-Домановичское месторождение)
Плотность, кг/м ³	797	849	939
Молярная масса, кг/кмоль	171	242	379
Вязкость кинематическая, мм ² /с, при 50 °С	2	6	176
Температура застывания, °С	-17	+16	+3

Окончание табл. 3

Параметр	Нефть № 1 (Южно-Александровское месторождение)	Нефть № 2 (Товарная нефть основного потока)	Нефть № 3 (Северо-Домановичское месторождение)
Содержание, % массовые			
– парафинов	2	4	2
– смол силикагелевых	3	18	28
– асфальтенов	0,1	0,6	4,6
– серы	0,1	0,4	3,4
Начало кипения, °С	38	53	68
Выход фракций, выкипающих до 300 °С, % объемные	62	44	43

Результаты анализа состава и свойств отдельных фракций приведены в табл. 4. Установлено, что содержание бензиновых, керосиновых, масляных фракций и остатков в исследованных нефтях распределяется следующим образом:

Таблица 4

Состав и свойства отдельных фракций исследованных нефтей

Фракции	Нефть № 1 (Южно-Александровское месторождение)	Нефть № 2 (Товарная нефть основного потока)	Нефть № 3 (Северо-Домановичское месторождение)
Суммарный выход, % массовых на нефть			
Бензиновая фракция (начало кипения – 200 °С)	32,85	21,52	16,83
Керосиновая фракция (140–250 °С)	21,74	15,64	18,25
Дизельная фракция (200 – 350 °С)	31,47	27,40	24,97
Масляная фракция (350 – 420 °С)	15,33	16,22	7,47
Масляная фракция (420 – 500 °С)	13,02	11,43	9,00
Остаток (выше 420 °С)	20,35	34,86	50,73
Остаток (выше 500 °С)	6,00	23,43	41,13

Структурно-групповой состав бензиновых фракций всех трех нефтей в основном представлен парафинами нормального и разветвленного строе-

ния (56–64 % мас.), содержание алкилбензолов – углеводородов, влияющих на высокий показатель октанового числа, не велико (12–13 % мас.). Поэтому, октановые числа бензиновых фракций низкие – 53,6; 55,1; 52,5 в нефтях № 1, 2 и 3 соответственно. Следовательно, бензиновые фракции в чистом виде не могут быть использованы как компаунды автомобильных бензинов, поэтому рекомендуется направлять их на установку каталитического риформинга. Кроме того, бензиновая фракция нефти Северодомановичского месторождения содержит сернистые вещества (1,0 % масс. общей серы) и нуждается в глубокой гидроочистке.

Керосиновые фракции нефтей № 1 и 2 содержат ароматические углеводороды в количестве 17,4–21,9 % (мас.), что не превышает допустимого значения (22 %) для реактивных топлив. Поэтому, их можно рассматривать как компоненты для производства реактивных топлив после частичной депарафинизации с целью уменьшения показателя начала кристаллизации ввиду высокого содержания парафинов (63–54 % мас.).

В дизельных фракциях всех трех нефтей высоко содержание парафиновых углеводородов (48–58 % мас.) в основном нормального строения. Общее содержание нафтенов составляет 30 – 34 % мас., ароматических углеводородов – 14–19 % мас. Высокое содержание парафинов нормального строения обуславливает приемлемые показатели цетанового числа для дизельных фракций нефтей № 1 и 2, поэтому данные фракции могут быть рекомендованы как компоненты для компаундирования дизельных топлив. В дизельной фракции нефти № 3 отмечено высокое содержание серы (2,57 % мас.), что значительно превышает требуемый показатель (0,5 % мас.).

Масляные фракции 350–420 °С нефтей № 1 и 2 по своему структурно-групповому составу, низкому содержанию серы и другим показателям (плотность, вязкость, температура застывания, температура вспышки, коксуемость) могут быть рекомендованы как компаунды масляной основы для производства смазочных масел различного назначения. Однако для повышения коррозионной стойкости и уменьшения температуры застывания целесообразна депарафинизация этих фракций с целью снижения содержания нормальных парафиновых углеводородов. Из-за высокого содержания серы в масляной фракции нефти № 3 (2,45 % мас.) по сравнению с требуемым показателем (например 0,3–1 % для компрессорных масел) данная фракция так же, как и фракция 420–500 °С и остаток > 500 °С, не рекомендуются для получения моторных масел различного назначения. Можно рассматривать применение этих фракций нефти № 3 для получения трансмиссионных масел.

Масляные фракции 420–500 °С нефтей № 1, 2 и 3 имеют высокие температуры застывания (+34 – +44 °С), что требует их депарафинизации с целью улучшения этого показателя, а также вязкостных характеристик. После депарафинизации масляные фракции нефтей № 1 и 2 могут быть реко-

мендованы как углеводородные компаунды для масел и смазок различного назначения.

Все остатки > 500 °С имеют высокие показатели вязкости как при 50 °С, так и при 80 °С, а также температуры застывания. Резко увеличено содержание серы по сравнению с фракциями 350 – 420 °С и 420 – 500 °С. Остатки имеют низкое содержание парафиновых углеводородов (1–4 % масс.), высокое содержание смол (26–38 % масс.), а также три- и тетрациклических ароматических углеводородов, что исключает их использование в производстве моторных масел и смазок. Остатки > 500 °С нефтей № 2 и 3 можно использовать для получения битумов. Так как в остатке нефти № 3 в состав смолистых компонентов входят порфириновые комплексы (примерно 50 % от остатка), то можно рассматривать вопрос о деметаллизации остатка данной нефти с целью получения ванадия и никеля как легирующих добавок к высококачественным сталям.

Остаток > 420 °С нефти № 1 можно использовать как котельное топливо (мазут). Остатки > 420 °С нефтей № 2 и 3 ввиду их высокой вязкости и температуры застывания можно использовать в процессах коксования для получения жидких нефтепродуктов и нефтяного кокса.

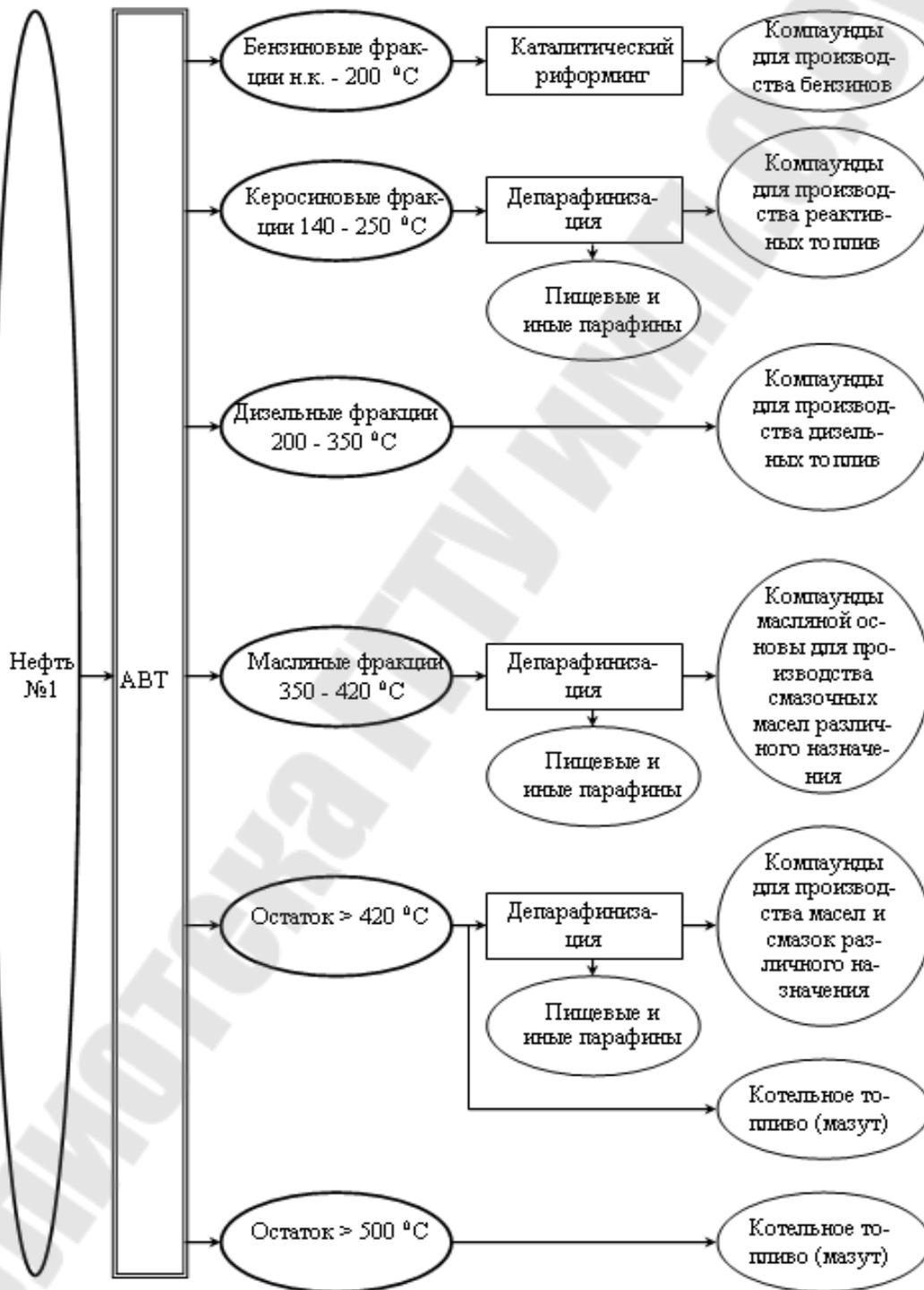
Как уникальную для процессов нефтепереработки можно выделить нефть № 1, для которой характерно:

- низкое содержание серы в остатках и ее отсутствие в светлых нефтепродуктах;
- высокое содержание парафинов во всех фракциях, что обеспечивает возможность получения дизельных топлив;
- перспективной является депарафинизация данной нефти с целью получения пищевых парафинов и парафинов иного назначения;
- продукты после депарафинизации могут быть использованы для получения компаундов бензинов, керосинов, моторных масел и смазочных материалов;

Рекомендуемые направления переработки отражены на схемах, приведенных в приложениях 1–3.

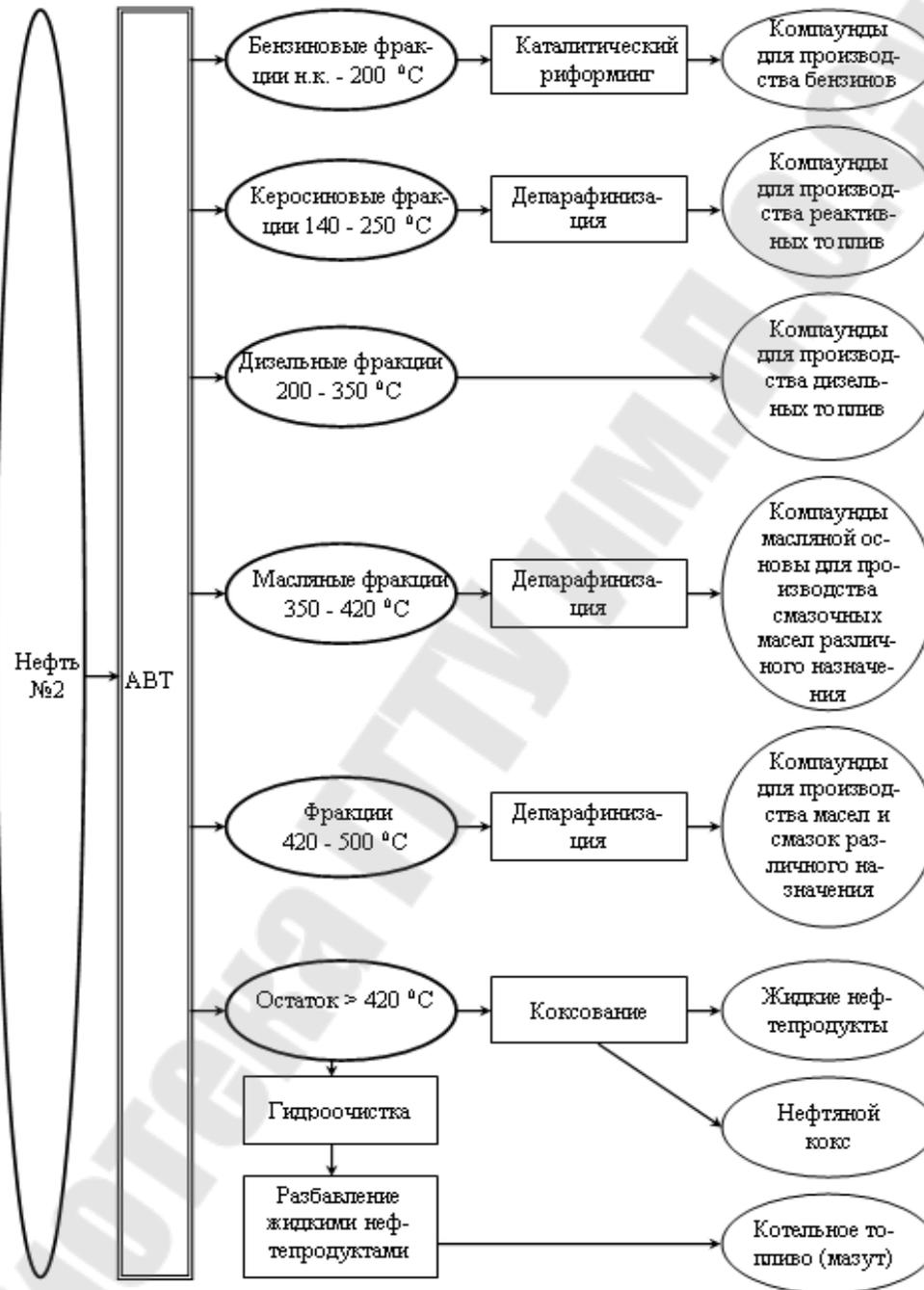
Приложение 1

Принципиальная схема переработки нефти № 1 (Южно-Александровского месторождения)

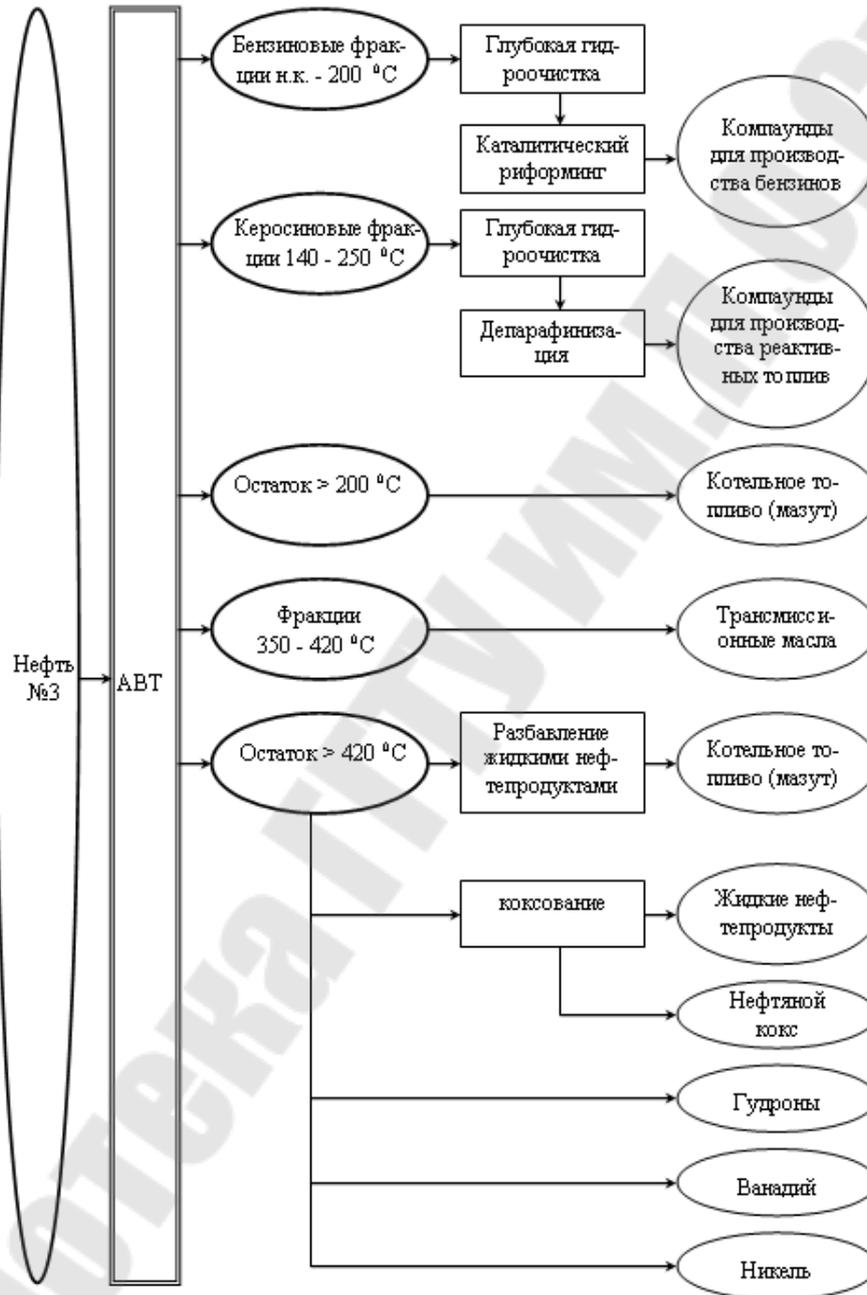


Приложение 2

Принципиальная схема переработки нефти № 2 (товарной)



Принципиальная схема переработки нефти № 3
(Северо-Домановичского месторождения)



Литература

1. Химия нефти и газа : учеб. пособие для вузов / под ред. В. А. Прокуракова и А. Е. Драбкиной. – Л. : Химия, 1981.
2. Химия нефти / под ред. З. И. Сюняева. – Л. : Химия, 1984.
3. Магарил, Р. З. Теоретические основы химических процессов нефтепереработки нефти. – М. : Химия, 1976.
4. Топлива, смазочные масла, технические жидкости. Ассортимент и применение : справочник / под ред. В. М. Школьниковой. – М. : Техинформ, 1999.
5. Технология переработки нефти : учеб. пособие для вузов. В 2 ч. / О. Ф. Глаголева [и др.] ; под ред. О. Ф. Глаголевой и В. М. Капустина. – М. : Химия : КолосС, 2006. – 400 с.
6. Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов / С. А. Ахметов [и др.] ; под ред. С. А. Ахметова. – М. : Химия : КолосС, 2005. – 736 с.
7. Эрих, В. Н. Химия и технология нефти и газа : учеб. для техникумов / В. Н. Эрих, М. Г. Расина, М. Г. Рудин. – Л. : Химия, 1977.
8. Соколов, В. А. Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением / В. А. Соколов, М. А. Бестужев, Т. В. Тихомолова – М. : Химия, 1972.
9. Сулимов, А. Д. Каталитический риформинг бензинов / А. Д. Сулимов. – М. : Химия, 1964.
10. Черножуков, Н. И. Технология переработки нефти и газа / Н. И. Черножуков. – М. : Химия, 1967. – Ч. 3.
11. Томас, Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы / Ч. Томас, Дж. Томас. – Мир, 1973.
12. Данилов, А. М. Введение в химмотологию / А. М. Данилов. – М. : Техника, 2003.
13. Евлахов, С. К. Качество нефти в трубопроводном транспорте: система управления, технологии и контроль : монография / С. К. Евлахов, Н. А. Козобкова. – М. : Нефть и газ, 2007.
14. Владимиров, А. И. Основные процессы и аппараты нефтегазопереработки : учеб. пособие для вузов / А. И. Владимиров, В. А. Щелкунов, С. А. Круглов. – М. : Недра, 2002. – 227 с.
15. Емельянов, В. Е. Производство автомобильных бензинов / В. Е. Емельянов. – М. : Техника : ТУМА ГРУПП, 2008. – 192 с.
16. Исследование физико-химических свойств нефти и нефтепродуктов, а также их товарная характеристика : отчет о НИР (окончательный) / КПФ «Константа». – Киев, 1999. – 147 с.
17. Егиазаров, Ю. Г. Химия промышленных нефтей Белоруссии / Ю. Г. Егиазаров, Н. С. Козлов, В. И. Куликов. – Минск : Наука и техника, 1972. – 237 с.

Содержание

Предисловие.....	3
1. Основные направления и схемы переработки нефти	4
2. Подготовка нефти и газа к переработке.....	5
2.1. Сбор и подготовка нефти на промыслах	5
2.2. Обезвоживание нефти.....	7
2.3. Обессоливание нефти	9
2.4. Стабилизация нефти.....	11
2.5. Сортировка и смешение нефтей	16
3. Первичная переработка нефти	17
3.1. Классификация установок первичной перегонки нефти	17
3.2. Продукты первичной перегонки нефти	20
4. Термические процессы переработки нефти	21
4.1. Термический крекинг.....	21
4.2. Коксование.....	22
4.3. Пиролиз	24
5. Каталитический крекинг.....	26
6. Гидрогенизационные процессы.....	30
6.1. Гидроочистка	31
6.2. Гидрокрекинг	32
7. Каталитический риформинг.....	35
8. Синтез высокооктановых компонентов топлив	38
8.1. Изомеризация алканов $C_4 - C_6$	38
8.2. Алкилирование изоалканов алкенами.....	40
8.3. Полимеризация алкенов	43
8.4. Сжиженные газы и высокооктановые кислородсодержащие продукты	44
9. Экологические проблемы автомобильного транспорта и требования к качеству автомобильных бензинов.....	45
9.1. Экологические требования к автотранспорту.....	45
9.2. Требования к качеству автомобильных бензинов	46
10. Производство битумов.....	48
11. Производство масел.....	49
12. Депарафинизация масел	51
13. Деасфальтизация пропаном.....	52
14. Пример выбора основного варианта переработки нефти	54
Приложение 1.....	58
Приложение 2.....	59
Приложение 3.....	60

Учебное электронное издание комбинированного распространения

Учебное издание

**Стоцкая Оксана Анатольевна
Ракутько Александра Георгиевна
Александрова Тамара Ивановна**

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И ГАЗА

**Курс лекций
по одноименной дисциплине
для слушателей специальности 1-70 05 75
«Трубопроводный транспорт, хранение
и реализация нефтегазопродуктов»**

В авторской редакции

Подписано в печать 06.01.12.

Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».

Ризография. Усл. печ. л. 3,72. Уч.-изд. л. 3,82.

Изд. № 105.

E-mail: ic@gstu.by

<http://www.gstu.by>

Издатель и полиграфическое исполнение:
Издательский центр учреждения образования
«Гомельский государственный технический университет
имени П. О. Сухого».

ЛИ № 02330/0549424 от 08.04.2009 г.

246746, г. Гомель, пр. Октября, 48