Первичные процессы переработки нефти

**Общие сведения о перегонке и ректификации нефти.**

Теоретические вопросы многокомпонентных смесей рассматриваются в физической химии, в разделе многокомпонентные смеси, в основе которых лежит закон Рауля. В простейшем случае для бинарных смесей в диаграмме изменения состояний наблюдается линза между прямым и обратным ходом процесса, дающим возможность уноса высококипящих компонентов и задержкой низкокипящих компонентов. Закона Рауля допускает перекрытие в температурах кипения многокомпонентных смесей. Нефть, как раз такая многокомпонентная система, индивидуальный углеводородный состав отдельных соединений может насчитываться сотнями, а может и тысячами. Кроме углеводородов в нем присутствует много гетероатомных соединений.

***Перегонка*** (фракционирование) — это процесс физического разделения нефти и газов на фракции (компоненты), отличающиеся друг от друга и от исходной смеси по температурным пределам кипения. Перегонка с ректификацией — наиболее распространенный в химической и нефтегазовой технологии массообменный процесс, осуществляемый в аппаратах, называемых ректификационными колоннами, путем многократного противоточного контактирования паров и жидкости.

Контактирование потоков пара и жидкости может производиться либо непрерывно (в насадочных колоннах), либо ступенчато (в тарельчатых ректификационных колоннах). При взаимодействии встречных потоков пара и жидкости на каждой ступени контактирования (тарелке или слое насадки) между ними происходит тепло- и массообмен, обусловленные стремлением системы к состоянию равновесия.

В результате каждого контакта компоненты перераспределяются между фазами: пар несколько обогащается низкокипящими, а жидкость — высококипящими компонентами. При достаточно длительном контакте и высокой эффективности контактного устройства пар и жидкость, уходящие из тарелки или слоя насадки, могут достичь состояния равновесия, т. е. температуры потоков станут одинаковыми и при этом их составы будут связаны уравнениями равновесия.

Такой контакт жидкости и пара, завершающийся достижением фазового равновесия, принято называть *равновесной ступенью,* или *теоретической тарелкой*. Подбирая число контактных ступеней и параметры процесса (температурный режим, давление, соотношение потоков, флегмовое число и др.), можно обеспечить любую требуемую четкость фракционирования нефтяных смесей.

Место ввода в ректификационную колонну нагретого перегоняемого сырья называют *питательной секцией* (зоной), где осуществляется однократное испарение. Часть колонны, расположенная выше питательной секции, служит для ректификации парового потока и называется *концентрационной* (укрепляющей), а другая — нижняя часть, в которой осуществляется ректификация жидкого потока, — *отгонной*, или исчерпывающей, секцией.

Различают простые и сложные колонны. Простые ректификационные колонны обеспечивают разделение исходной смеси (сырья) на два продукта: ректификат (дистиллят), выводимый с верха колонны в парообразном состоянии, и остаток — нижний жидкий продукт ректификации. Сложные ректификационные колонны разделяют исходную смесь более чем на два продукта. Различают сложные колонны с отбором дополнительных фракций непосредственно из колонны в виде боковых погонов и колонны, у которых дополнительные продукты отбирают из специальных отпарных колонн, именуемых *стриппингами*. Последний тип колонн нашел широкое применение на установках первичной перегонки нефти. Четкость погоноразделения — основной показатель эффективности работы ректификационных колонн — характеризует их разделительную способность. Она может быть выражена в случае бинарных смесей концентрацией целевого компонента в продукте. Применительно к ректификации нефтяных смесей она обычно характеризуется групповой чистотой отбираемых фракций, т. е. долей компонентов, выкипающих по кривой истинной температуры кипения до заданной температурной границы деления смеси в отобранных фракциях (дистиллятах или остатке), а также отбором фракций от потенциала. Как косвенный показатель четкости (чистоты) разделения на практике часто используют такую характеристику, как налегание температуры кипения соседних фракций в продукте. В промышленной практике обычно не предъявляют сверхвысоких требований по отношению к четкости погоноразделения, поскольку для получения сверхчистых компонентов или сверх узких фракций потребуются соответственно сверхбольшие капитальные и эксплуатационные затраты. В нефтепереработке, например, в качестве критерия достаточно высокой разделительной способности колонн перегонки нефти на топливные фракции считается налегание температуры кипения соседних фракций в пределах 10…30°С. Установлено, что на разделительную способность ректификационной колонны значительное влияние оказывают число контактных ступеней и соотношение потоков жидкой и паровой фаз. Для получения продуктов, отвечающих заданным требованиям, необходимо, наряду с другими параметрами ректификационной колонны (давление, температура, место ввода сырья и т. д.), иметь достаточное число тарелок (или высоту насадки) и соответственно флегмовое и паровое числа.

Флегмовое число (R) характеризует соотношение жидкого и парового потоков в концентрационной части колонны и рассчитывается как R = L/D, где L и D — количества соответственно флегмы и ректификата.

Паровое число (П) характеризует соотношение контактирующихся потоков пара и жидкости в отгонной секции колонны, рассчитываемое как П = G/W, где G и W — количества соотвевствующих паров и кубового продукта.

Число тарелок (N) колонны (или высота насадки) определяется числом теоретических тарелок (NТ), обеспечивающим заданную четкость разделения при принятом флегмовом (и паровом) числе, а также эффективностью контактного устройства (обычно коэффициент полезного действия реальных тарелок или удельной высотой насадки, соответствующей 1 теоретической тарелке). Очевидно, при увеличении количества орошения будут расти эксплуатационные затраты (связанные с расходом энергии на перекачку, тепла в кипятильнике и холода в конденсаторах), а капитальные затраты вначале будут существенно уменьшаться в результате снижения высоты, а затем расти из-за увеличения диаметра колонны.

Из опыта эксплуатации ректификационных колонн установлено, что оптимальное значение флегмового числа, соответствующее минимуму общих затрат на ректификацию, ненамного превышает минимум необходимое Rмин:

Rопт = βRмин,

где β — коэффициент избытка флегмы (в пределах 1,0…1,3).

Фактическое число тарелок Nф определяется либо аналитическим расчетом (на ЭВМ с использованием уравнений равновесия фаз, материального и теплового балансов потоков), либо исходя из опытных данных с учетом эффективного КПД тарелки ηТ:

Nф = NТ / ηТ .

В зависимости от конструкции и места расположения в колонне ηТ изменяется в пределах 0,3…0,9. На технико-экономические показатели и четкость погоноразделения ректификационной колонны, кроме ее разделительной способности, в значительной степени влияют физические свойства (молекулярная масса, плотность, температура кипения, летучесть и др.), компонентный состав, число (би- или многокомпонентный) и характер распределения (непрерывный, дискретный) компонентов перегоняемого сырья. В наиб. обобщенной форме разделительные свойства перегоняемого сырья принято выражать коэффициентом относительной летучести.

Коэффициент относительной летучести — отношение летучестей компонентов (фракций) перегоняемого сырья при одинаковых температурах и давлениях:

α = К1 /К2 ,

где К1 и К2 — константы фазового равновесия соответствующих низко- и высококипящего компонентов (фракций). Поскольку

К1 > К2 , то α > 1.

Коэффициент α косвенно характеризует движущую силу процесса перегонки применительно к разделяемому сырью. Сырье, у которого α>>1, значительно легче разделить на компоненты, чем при его значении, близком к единице.

Относительная летучесть зависит от давления и температуры, при которых находятся компоненты. С увеличением давления и температуры величина α снижается. Вблизи критической области значение коэффициента α приближается к единице.

**Особенности нефти как сырья процессов перегонки**

Нефть и нефтяные смеси как сырье для ректификации характеризуются рядом специфических свойств, обусловливающих некоторые особенности в технологии их переработки:

1. Нефть и особенно ее высококипящие фракции, и остатки характеризуются невысокой термической стабильностью. Для большинства нефтей температуры термической стабильности соответствует температурной границе деления примерно между дизельным топливом и мазутом по кривой истинной температуры кипения, т. е. ≈ 350…360°С. Нагрев нефти до более высоких температур будет сопровождаться ее деструкцией и, следовательно, ухудшением качества отбираемых продуктов перегонки. В этой связи перегонку нефти и ее тяжелых фракций проводят с ограничением по температуре нагрева. В условиях такого ограничения для выделения дополнительных фракций нефти, выкипающих выше предельно допустимой, температура нагрева сырья, возможно использовать практически единственный способ повышения относительной летучести компонентов — перегонку под вакуумом. Так, перегонка мазута при остаточных давлении в зоне питания вакуумной колонки ≈ 100 и ≈ 20 мм рт. ст. (≈ 133 и 30 гПа) позволяет отобрать газойлевые (масляные) фракции с температурой конца кипения соответственно до 500 и 600°С. Обычно для повышения четкости разделения при вакуумной (а также и атмосферной) перегонке применяют подачу водяного пара для отпаривания более легких фракций. Следовательно, с позиций термической нестабильности нефти технология ее глубокой перегонки (т. е. с отбором фракций до гудрона) должна включать как минимум 2 стадии: атмосферная перегонка до мазута с отбором топливных фракций и перегонку под вакуумом мазута с отбором газойлевых (масляных) фракций и в остатке гудрона.

2. Нефть — многокомпонентное сырье с непрерывным характером распределения фракционного состава и соответственно летучести компонентов. Расчеты показывают, что значение коэффициент относительной летучести непрерывно (экспоненциально) убывает по мере утяжеления фракций нефти, а также по мере сужения температурного интервала кипения фракций. Этим обусловлены определенные ограничения как на четкость погоноразделения (особенно относительно высококипящих фракций), так и по отношению к «узости» фракций. С экономической точки зрения, нецелесообразно требовать от процессов перегонки выделить, например, индивидуальный чистый углеводород или сверхузкие фракции нефти. Поэтому в нефтепереработчики довольствуются получением следедующих топливных и газойлевых фракций, выкипающих в достаточно широком интервале температур: бензиновые начало кипения 140°С (180°С); керосиновые 140 (180)…240°С; дизельные 240…350°С; вакуумный дистиллят (ВГ) 350…400°С, 400…450°С и 450…500°С; тяжелый остаток — гудрон >490°С (>500 °С). Иногда ограничиваются неглубокой атмосферной перегонкой нефти с получением в остатке мазута >350 °С, используемого в качестве котельного топлива.

3. Высококипящие и остаточные фракции нефти содержат значительное количество гетероорганических смолисто-асфальтеновых соединений и металлов, попадание которых при перегонке в дистилляты резко ухудшает их эксплуатационные характеристики и значительно усложняет последующую их переработку. Это обстоятельство обусловливает необходимость организации четкой сепарации фаз в секции питания атмосферной и особенно вакуумной колонн. Эффективная сепарация фаз в секции питания ректификационной колонны достигается установкой специальных сепараторов (отбойных тарелок, насадок и т. д.), улавливающих мельчайшие капли (туман, пена, брызги) кубовой жидкости, а также промывкой потока паров стекающей жидкостью в специальной промывной тарелке. Для этого и с целью повышения разделительной способности нижних тарелок сепарационной секции ректификационной колонны необходимо обеспечить некоторый избыток орошения, называемый избытком однократного испарения, путем незначительного перегрева сырья (но не выше предельно допустимой величины). Доля отгона при однократном испарении в секции питания ректификационной колонны должна быть на 2…5 % больше выхода продуктов, отбираемых в виде дистиллята и боковых погонов.

**Способы регулирования температурного режима ректификационной колонны.**

Нормальная работа ректификационной колонны и требуемое качество продуктов перегонки обеспечиваются путем регулирования теплового режима — отводом тепла в концентрационной и подводом тепла в отгонной секциях колонн, а также нагревом сырья до оптимальной температуры. В промышленных процессах перегонки нефти применяют следующие способы регулирования температурного режима по высоте ректификационной колонны.

Отвод тепла в концентрационной секции путем:

а) использования парциального конденсатора;

б) организации испаряющегося (холодного) орошения;

в) организации неиспаряющегося (циркуляционного) орошения.

Подвод тепла в отгонной секции путем:

а) нагрева остатка ректификации в кипятильнике с паровым пространством;

б) циркуляции части остатка, нагретого в трубчатой печи.

На современных установках перегонки нефти чаще применяют комбинированные схемы орошения. Так, сложная ректификационная колонна атмосферной перегонки нефти обычно имеет вверху острое орошение и затем по высоте несколько промежуточных циркуляционное орошение. Из промежуточных орошений чаще применяют циркуляционное орошение, располагаемые обычно под отбором бокового погона или использующие отбор бокового погона для создания циркуляционного орошения с подачей последнего в колонну выше точки возврата паров из отпарной секции. В концентрационной секции сложных ректификационной колонны вакуумной перегонки мазута отвод тепла осуществляется преимущественно посредством циркуляционного орошения.

При подводе тепла в низ ректификационной колонны кипятильником осуществляют дополнительный подогрев кубового продукта в выносном кипятильнике с паровым пространством (рибойлере), где он частично испаряется. Образовавшиеся пары возвращают под нижнюю тарелку ректификационной колонны. Характерной особенностью этого способа является обеспечение в кипятильнике постоянного уровня жидкости и парового пространства над этой жидкостью. По своему разделительному действию кипятильник эквивалентен одной теоретической тарелке. Этот способ подвода тепла в низ колонны наиболее широко применяется на установках фракционирования попутных нефтяных и нефтезаводских газов, при стабилизации и отбензинивании нефтей, стабилизации бензинов прямой перегонки и вторичных процессов нефтепереработки.

При подводе тепла в низ колонны трубчатой печи часть кубового продукта прокачивается через трубчатую печь, и подогретая парожидкостная смесь (горячая струя) вновь поступает в низ колонны. Этот способ применяют при необходимости обеспечения сравнительно высокой температуры низа колонны, когда применение обычных теплоносителей (водяной пар и др.) невозможно или нецелесообразно (например, в колоннах отбензинивания нефти).

**Выбор давлений и температурного режима в ректификационных колоннах.** При принятых значениях флегмового числа, числа и типа тарелок на экономические показатели процессов перегонки наибольшее влияние оказывают давление и температурный режим в колонне. Оба эти рабочих параметра тесно взаимосвязаны: нельзя оптимизировать, например, только давление без учета требуемого температурного режима и наоборот.

При оптимизации технологических параметров ректификационной колонны целесообразно выбрать такие значения давление и температура, которые:

1) обеспечивают состояние разделяемой системы, далекое от критического (иначе нельзя реализовать процесс ректификации), и возможно большее значение коэффициента относительной летучести;

2) исключают возможность термодеструктивного разложения сырья и продуктов перегонки или кристаллизации их в аппаратах и коммуникациях;

3) позволяют использовать дешевые и доступные хладоагенты для конденсации паров ректификата (вода, воздух) (например, в стабилизационных ректификационных колоннах) и теплоносители для нагрева и испарения кубовой жидкости (например, водяной пар высокого давления), а также уменьшить требуемые поверхности холодильников, конденсаторов, теплообменников и кипятильников.

По величине давления ректификационные колонны можно подразделить на следующие типы:

а) атмосферные, работающие при давлении несколько выше атмосферного (0,1…0,2 МПа), применяемые при перегонке стабилизированных или отбензиненных нефтей на топливные фракции и мазут;

б) вакуумные (глубоковакуумные), работающие под вакуумом (или глубоким вакуумом) при остаточном давлении в зоне питания (≈ 100 и 30 гПа соответственно), предназначенные для фракционирования мазута на вакуумный (глубоковакуумный) газойль или узкие масляные фракции и гудрон;

в) колонны, работающие под повышенным давлением (1…4 МПа), применяемые при стабилизации или отбензинивании нефтей, стабилизации газовых бензинов, бензинов перегонки нефти и вторичных процессов и фракционировании нефтезаводских или попутных нефтяных газов.

Повышение или понижение давления в ректификационных колоннах сопровождается, как правило, соответственно повышением или понижением температурного режима. Так, для получения в качестве ректификата пропана требуемая температура верха колонны при давлении 0,1 и 1,8 МПа составит соответственно –42 и +55°С. Предпочтительность второго варианта ректификации очевидна, поскольку повышенное давление позволяет использовать для конденсации паров пропана воду, а не специальные хладоагенты и дорогостоящие низкотемпературные системы охлаждения. Перегонка, например, под вакуумом позволяет осуществить отбор без заметного разложения фракций нефти, выкипающих при температурах, превышающих температуру нагрева сырья более чем на 100…150°С.

Температурный режим, наряду с давлением, является одним из наиболее значимых параметров процесса, изменением которого регулируется качество продуктов ректификации. Важнейшими точками регулирования является температура поступающего сырья и выводимых из колонны продуктов ректификации.

Как показала практика эксплуатации промышленных установок, перегонка нефти при атмосферном давлении осуществляется при температурах в зоне питания ректификационной колонны 320… 360°С, а вакуумная перегонка мазута — при температурах на выходе из печи не выше 430°С.

При перегонке с водяным паром температура кубового остатка обычно ниже температуры нагрева сырья на 20…30°С, а фракций, уходящих из отпарных колонн, на 10…15°С по средним с температурой, поступающей на отпаривание жидкости. При подводе тепла в низ ректификационной колонны через кипятильник температура кубовой жидкости должна быть на соответствующее число градусов выше температуры поступающей жидкости.

**Особенности перегонки с водяным паром**. Для подвода дополнительного тепла в низ атмосферной и вакуумной колонн промышленных установок перегонки нефти такие способы, как кипятильник с паровым пространством или «горячая струя», неприемлемы по причине низкой термостабильности кубовых остатков — мазута и гудрона. В этой связи с целью создания требуемого парового орошения в отгонной секции этих колонн, а также испарения (отпаривания) низкокипящих фракций нефти (попадающих в остаток в условиях однократного испарения в секции питания) на практике широко применяют перегонку с подачей водяного пара.

При вводе водяного пара в отгонную секцию ректификационной колонны парциальное давление паров снижается и создаются условия, при которых жидкость оказывается как бы перегретой, что вызывает ее испарение (т. е. действие водяного пара аналогично вакууму). При этом теплота, необходимая для отпаривания паров, отнимается от самой жидкости, в связи с чем она охлаждается.

Наибольший эффект испаряющего влияния перегретого водяного пара проявляется при его расходе, равном 1,5…2,0 % мас. на исходное сырье. Общий расход водяного пара в атмосферные ректификационные колонны установок перегонки нефти составляет 1,2…3,5, а в вакуумные колонны для перегонки мазута — 5…8 % мас. на перегоняемое сырье.

Необходимо указать на следующие недостатки применения водяного пара в качестве испаряющего агента:

— увеличение затрат энергии (тепла и холода) на перегонку и конденсацию;

— повышение нагрузки колонн по парам, что приводит к увеличению диаметра аппаратов и уносу жидкости между тарелками;

— ухудшение условий регенерации тепла в теплообменниках;

— увеличение сопротивления и повышение давления в колонне и других аппаратах;

— обводнение нефтепродуктов и необходимость их последующей сушки;

— усиление коррозии нефтеаппаратуры и образование больших количеств загрязненных сточных вод. В этой связи в последние годы в мировой нефтепереработке проявляется тенденция к существенному ограничению применения водяного пара и к переводу установок на технологию сухой перегонки.