



PETROLEUM REFINING

Technology and Economics

Fifth Edition

James H. Gary
Glenn E. Handwerk
Mark J. Kaiser



CRC Press is an imprint of the
Taylor & Francis Group, an informa business

Глава 10. Каталитический риформинг и изомеризация

Широкому применению каталитического риформинга способствовала потребность современных автомобилей в неэтилированном высокооктановом бензине. Продукт риформинга покрывает 30–40 % спроса на бензин в США, но с введением ограничений на содержание ароматических соединений в бензине можно ожидать, что эта цифра будет снижаться, так как Агентство США по охране окружающей среды (*EPA*) и Совет Калифорнии по воздушным ресурсам (*CARB*) продолжают ужесточать нормы на автомобильные выбросы.

При каталитическом риформинге изменения интервала кипения сырья, проходящего через установку, сравнительно невелики, так как происходит лишь перестройка молекулярной структуры с образованием высокооктановых ароматических углеводородов при минимальной глубине крекинга. Таким образом, каталитический риформинг увеличивает октановое число бензина, не повышая его выход; на деле наблюдается даже некоторое снижение выхода, поскольку при риформинге в определенной степени протекает гидрокрекинг, а ароматические продукты при том же числе атомов, что у парафинов сырья, обладают большей плотностью. Углеводороды с температурой кипения выше 400 °F (204 °C) легко расщепляются, что усиливает отложение кокса на катализаторе.

Типичное сырье каталитического риформинга — тяжелые прямогонные бензиновые фракции с интервалом кипения 180–375 °F (82–190 °C) и тяжелые бензиновые фракции гидрокрекинга. Они состоят из углеводородов четырех основных групп: парафиновых, олефиновых, нафтеновых и ароматических (*PONA*). Типичный состав сырья и продуктов риформинга, %об., таков:

Компонент	Сырье	Продукт
Парафины	30–70	30–50
Олефины	0–2	0–2
Нафтены	20–60	0–3
Ароматические углеводороды	7–20	45–60

При превращении в высокооктановые компоненты парафины и нафтены участвуют в реакциях двух типов: циклизации и изомеризации. Легкость протекания и вероятность этих реакций повышаются с увеличением числа атомов углерода в молекулах; это одна из причин того, что в процессе перерабатывают лишь бензиновые фракции, содержащие не менее семи атомов углерода в молекулах углеводородов. Легкая прямая бензиновая фракция ($C_5-180^\circ F$, или $C_5-82^\circ C$) состоит большей частью из пентанов и гексанов. Пентаны содержат слишком мало атомов углерода для образования ароматического кольца, а гексаны могут превращаться в бензол. Поскольку *EPA* ограничивает содержание бензола в бензинах, содержание гексана в сырье риформинга также должно быть регламентировано. Углеводороды с температурой кипения выше $400^\circ F$ ($204^\circ C$) легко расщепляются и ускоряют отложение кокса на катализаторе.

10.1. РЕАКЦИИ

Как и в любой цепи сложных химических реакций, при риформинге протекают реакции, дающие нежелательные продукты. Следует выбирать условия процесса, которые благоприятствуют желательным реакциям и препятствуют нежелательным. Желательные реакции каталитического риформинга приводят к образованию ароматических углеводородов и изопарафинов.

1. Парафины изомеризуются и в определенных количествах превращаются в нафтены. Затем нафтены превращаются в ароматические углеводороды.

2. Олефины насыщаются с образованием парафинов, которые затем участвуют в реакции (см. п. 1).

3. Нафтены превращаются в ароматические углеводороды.

4. Ароматические углеводороды проходят через процесс практически без изменений.

К числу нежелательных реакций относятся следующие.

1. Деалкилирование боковых цепей нафтенов и ароматических углеводородов с образованием бутана и более тяжелых парафинов.

2. Крекинг парафинов и нафтенов с образованием бутана и более легких парафинов.

По мере отработки катализатора необходимо изменять рабочие условия процесса, с тем чтобы поддерживать глубину превращения на заданном уровне и подавлять нежелательные реакции (табл. 10.1).

При риформинге происходят реакции четырех основных типов. Это: 1) дегидрирование нафтенов до ароматических углеводородов; 2) дегидроциклизация парафинов до ароматических углеводородов; 3) изомеризация и 4) гидрокрекинг. Первые два типа относятся к реакциям дегидрирования и рассматриваются вместе.

10.1.1. Реакции дегидрирования

Реакции дегидрирования протекают с поглощением большого количества тепла и вызывают снижение температуры. Так как их скорости наиболее высоки по сравнению с другими реакциями риформинга, реакционную смесь между слоями катализатора приходится подогревать, чтобы поддерживать скорости реакций на целесообразных уровнях (рис. 10.1). К основным реакциям дегидрирования относятся:

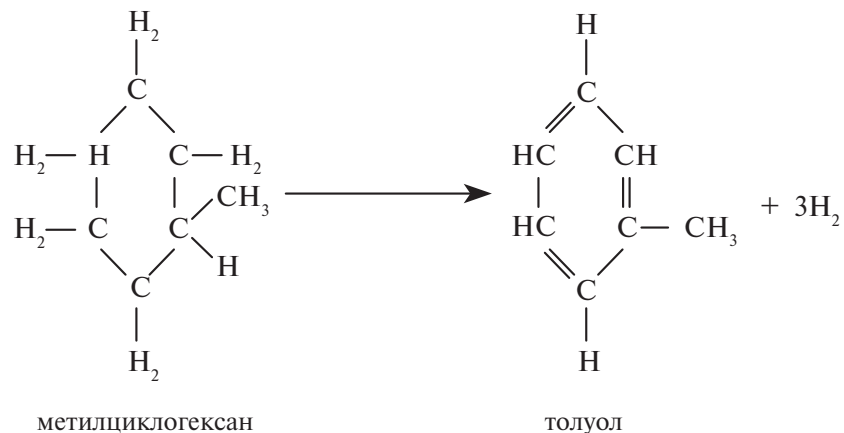
Таблица 10.1

Некоторые основные зависимости каталитического риформинга

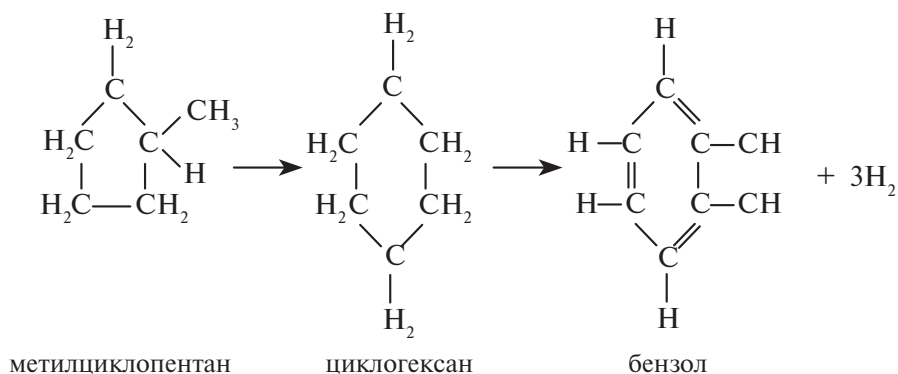
Реакция	Скорость реакции	Тепловой эффект	Влияние							на октановое число
			повышения давления	повышения температуры	повышения удельной скорости подачи сырья	на выход водорода	на давление паров по Рейду	на плотность	на объемный выход	
Гидрокрекинг	Минимальная	Экзотермическая	Способствует	Способствует	Замедляет	Снижает	Повышает	Понижает	Меняет	Повышает
Изомеризация	Быстрая	Умеренно экзотермическая	Не влияет	То же	То же	Не влияет	То же	Незначительно понижает	Незначительно повышает	То же
Циклизация	Медленная	То же	Замедляет	»	»	Повышает	Понижает	Повышает	Понижает	»
Изомеризация нафтенов	Быстрая	»	Не влияет	»	»	Не влияет	То же	Незначительно повышает	Незначительно понижает	Незначительно понижает
Дегидрирование нафтенов	Очень быстрая	Эндотермическая	Замедляет	»	»	Повышает	»	Повышает	Понижает	Повышает

Источник: см. [1].

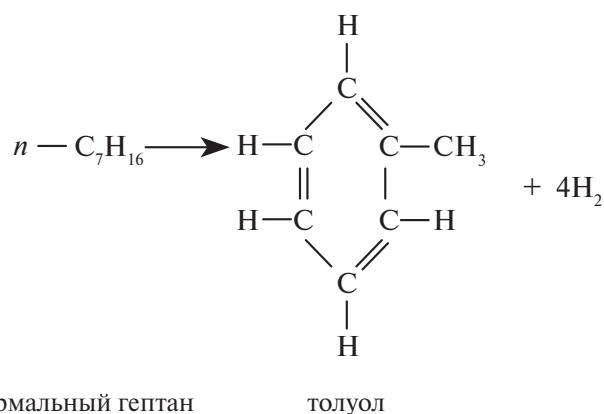
1) дегидрирование алкилциклогексанов до ароматических углеводородов:



2) дегидроизомеризация алкилциклопентанов до ароматических углеводородов:



3) дегидроциклизация парафинов до ароматических углеводородов:



Скорость реакции дегидрирования производных циклогексана значительно превышает скорость реакций дегидроизомеризации алкилциклопентанов или дегидроциклизации парафинов; тем не менее все три реакции протекают одновременно и все

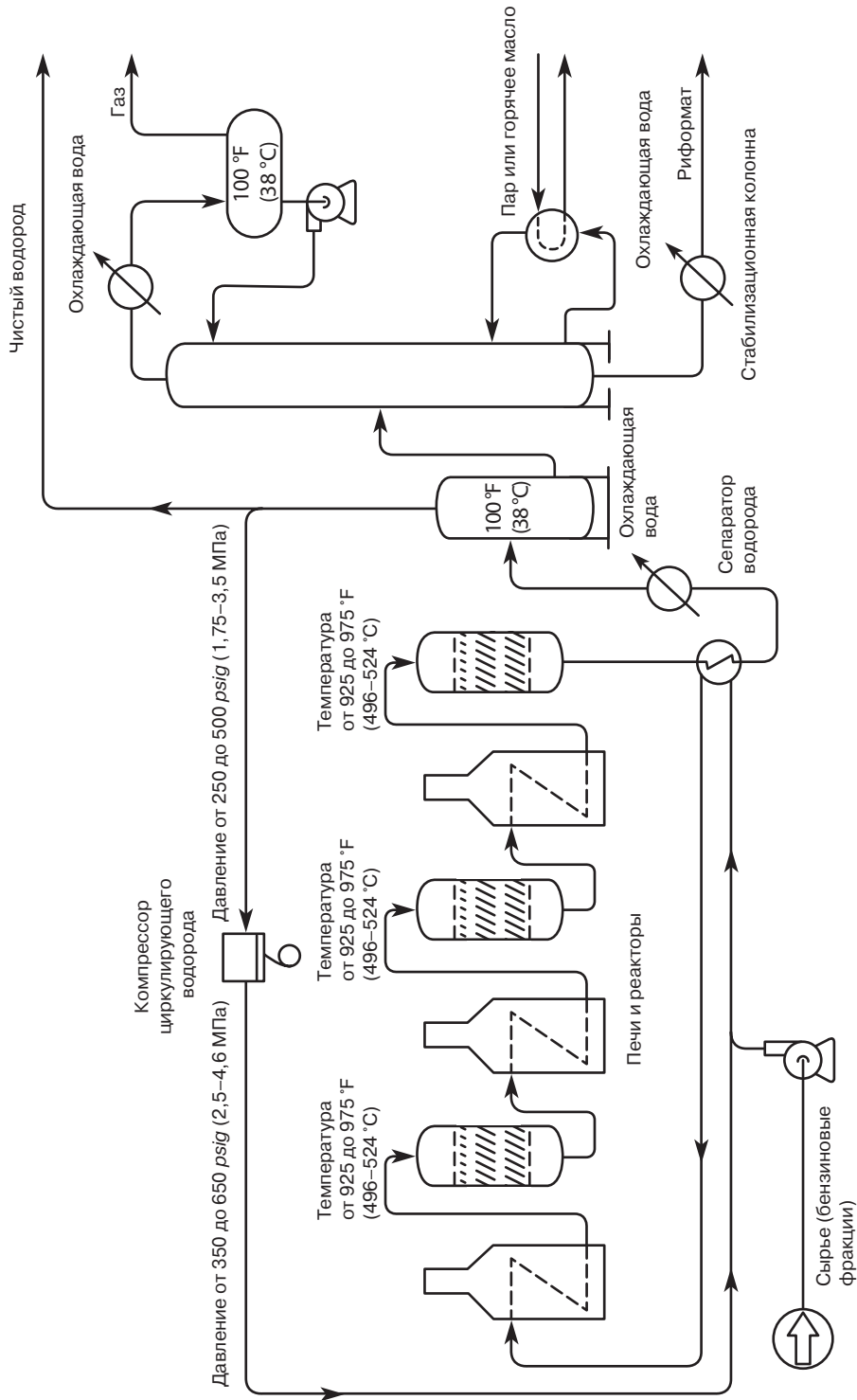


Рис. 10.1. Процесс каталитического риформинга с периодической регенерацией

три нужны для повышения концентрации ароматических углеводородов в риформате до уровня, требуемого для целевого повышения октанового числа.

Жидкие ароматические углеводороды имеют бóльшую плотность, чем парафины и нафтены с тем же числом атомов углерода, поэтому их выход из парафинов составляет лишь 77 %об., из нафтен — 87%об. Кроме того, превращение в ароматические углеводороды повышает конечную температуру кипения бензина, так как ароматические углеводороды имеют бóльшую температуру кипения, чем парафины и нафтены с тем же числом атомов углерода.

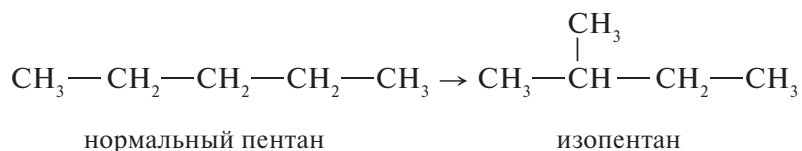
Выход ароматических углеводородов повышается в следующих случаях:

- 1) увеличение температуры (скорости реакций возрастают, но химическое равновесие сдвигается в неблагоприятную сторону);
- 2) снижение давления (химическое равновесие сдвигается вправо);
- 3) снижение удельной скорости подачи сырья (приближает к равновесию);
- 4) снижение молярного соотношения водород/углеводороды (химическое равновесие сдвигается вправо, но парциальное давление водорода необходимо поддерживать на уровне, достаточном для предотвращения повышенного коксообразования).

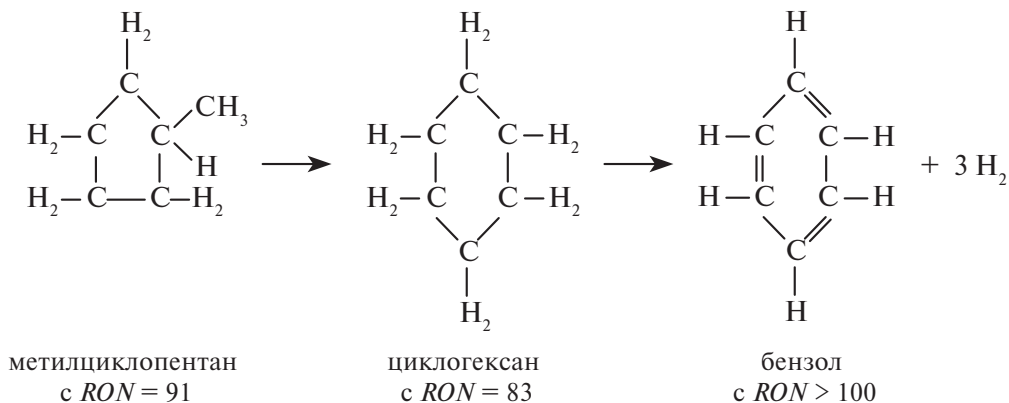
10.1.2. Реакции изомеризации

Изомеризация парафинов и циклопентанов обычно дает продукт с меньшим октановым числом, чем их превращение в ароматические углеводороды. Тем не менее октановое число по сравнению с неизомеризованным материалом повышается заметно. Эти реакции протекают довольно быстро с выделением небольшого количества теплоты.

1. Изомеризация нормальных парафинов в изопарафины:



2. Изомеризация алкилциклопентанов в циклогексаны с последующим превращением в бензол:



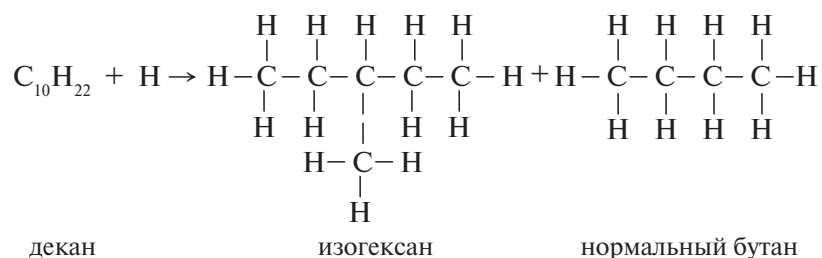
Выход продуктов изомеризации повышается в следующих случаях:

- 1) повышение температуры (увеличивается скорость реакций);
- 2) снижение удельной скорости подачи сырья (увеличивается продолжительность реакций);
- 3) снижение давления.

Молярное отношение водорода к углеводородам не влияет на выход продуктов изомеризации, но большая величина этого отношения означает снижение парциального давления углеводородов, что благоприятствует образованию изомеров.

10.1.3. Реакции гидрокрекинга

Реакции гидрокрекинга являются экзотермическими и сопровождаются образованием более легких жидких и газообразных продуктов. Они протекают сравнительно медленно, поэтому большая часть гидрокрекинга происходит в последней секции реактора. В число основных реакций гидрокрекинга входят крекинг и насыщение парафинов.



Глубина реакции гидрокрекинга определяется концентрацией парафинов в сырье, но относительная доля изомеров, образующихся в каждой группе молекулярных масс, не зависит от сырья.

Выход продуктов гидрокрекинга повышается в следующих случаях:

- 1) повышение температуры;
- 2) повышение давления;
- 3) снижение удельной скорости подачи сырья.

Для обеспечения высокого качества и выхода продукта необходимо строго контролировать реакции гидрокрекинга и ароматизации. Для мониторинга глубины реакций наблюдают за температурами в реакторе.

В целях получения ароматических углеводородов риформинг проводят, как правило, при низких давлениях. При переработке сырья с истинными температурами кипения от 155 до 345 °F (68–175 °C) справедливы следующие закономерности.

1. Глубина превращения нафтенов в ароматические углеводороды составляет около 98 %мол., причем число атомов углерода в исходном нафтене сохраняется в продукте следующим образом:

- метилциклопентан дает бензол;
- циклогексан — бензол;
- диметилциклопентан — толуол;
- диметилциклогексан — ксилол;

- циклогептан — толуол;
 - метилциклогептан — ксилол.
2. Один моль парафинового углеводорода (P) дает, в зависимости от числа атомов углерода, следующие количества молей ароматического углеводорода (A):
- 1 моль P₆ — 0,05 молей A₆;
 - 1 моль P₇ — 0,10 молей A₇;
 - 1 моль P₈ — 0,25 молей A₈;
 - 1 моль P₉ — 0,45 молей A₉;
 - 1 моль P₁₀ — 0,45 молей A₁₀.

10.2. ПОДГОТОВКА СЫРЬЯ

Активным компонентом большинства катализаторов риформинга является платина. Катализатор деактивируют некоторые металлы, сероводород, аммиак и органические соединения азота и серы [2]. Для их удаления сырье обычно подвергают гидроочистке. Кобальт-молибденовый катализатор установки гидроочистки способствует превращению органических соединений серы и азота в сероводород и аммиак, которые затем удаляют из реактора вместе с непрореагировавшим водородом. Все металлы сырья удерживаются катализатором гидроочистки. Водород для гидроочистки дает установка каталитического риформинга. Если необходимо изменить интервал кипения сырья риформинга, его предварительно перегоняют.

10.3. ПРОЦЕССЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

В настоящее время применяется несколько основных типов процесса риформинга: процессы *Platforming*[™] компании *UOP*, *Powerforming* компании *ExxonMobil*, *Ultraforming* компании *BP*; процессы компании *Engelhard*, процесс *Magnaforming* компании *BP*, процесс Французского института нефти (*IFP*) и процесс *Rheniforming* компании *Chevron*. На некоторых заводах используются и другие процессы, но случаи их применения единичны и не представляют большого интереса.

В зависимости от режима регенерации катализатора процессы риформинга подразделяют на непрерывные, циклические и периодические. Оборудование непрерывного процесса позволяет отбирать и регенерировать катализатор либо заменять его в ходе нормальной работы установки. Катализатор регенерируется непрерывно и сохраняет высокую активность. Способность поддерживать активность и избирательность катализатора на высоком уровне путем его непрерывной регенерации является главным преимуществом установок непрерывного режима, поскольку низкие давления, при которых проводится процесс, благоприятствуют не только термодинамически равновесному выходу риформата, но и усиленному коксообразованию. При оценке этого преимущества необходимо сопоставить повышение капитальных и возможное снижение эксплуатационных затрат вследствие снижения кратности циркуляции водорода и давления, требуемого для удержания скорости коксообразования на приемлемом уровне.

Большим достоинством установок с периодической регенерацией катализатора является низкий уровень капитальных затрат (впрочем, установка непрерывного типа, не имеющая секции регенерации, обходится ненамного дороже и позволяет заменять катализатор без прерывания работы). Для регенерации катализатора такие установки необходимо останавливать. Регенерация в зависимости от жесткости условий процесса проводится с интервалами от 3 до 24 месяцев. Чтобы свести к минимуму коксообразование, сопровождающееся потерей активности катализатора, процесс проводят при высоких значениях кратности циркуляции водорода и рабочих давлений.

Циклический процесс представляет собой компромисс между этими крайностями и характеризуется наличием сменного реактора, в котором без прерывания работы установки осуществляется регенерация катализатора. Когда активность катализатора в рабочем реакторе падает ниже целесообразного уровня, реактор останавливают, а процесс переключают на сменный реактор с регенерированным катализатором. Катализатор в остановленном реакторе регенерируют выжигом кокса горячим газом, содержащим около 0,5 % кислорода. После регенерации и реактивации катализатора сменный реактор находится в режиме ожидания регенерации в следующем рабочем реакторе.

Процесс риформинга может проводиться в непрерывном, циклическом или периодическом режимах. Далее описан процесс с периодической заменой катализатора, типичный для реакторов риформинга в неподвижном слое.

Упрощенная схема процесса с периодической заменой катализатора показана на рис. 10.1 [3]. Подготовленное сырье и циркулирующий водород подогревают до 925–975 °F (498–524 °C) и подают в первый реактор. В нем преобладает реакция дегидрирования нафтен до ароматических углеводородов. Поскольку она протекает с поглощением большого количества теплоты, происходит значительное снижение температуры. Для сохранения скорости реакций газообразный поток первого реактора перед подачей во второй реактор подогревают. В направлении выходного реактора скорости реакций снижаются, а размеры самих реакторов увеличиваются, поэтому уменьшается количество теплоты, необходимой для подогрева. Для обеспечения заданной глубины реакции обычно бывает достаточно трех-четырёх реакторов и такого же количества печей перед ними — последние нужны для подогрева реакционной смеси до температуры реакции. На практике используют отдельные печи или одну печь с нужным числом отдельных змеевиков. Поток, выходящий из каждого реактора четырехреакторной установки, которая при давлении 163 *psig* (1124 кПа) перерабатывает тяжелую бензиновую фракцию с интервалом кипения 180–380 °F (82–193 °C) до продукта с *RON* = 99, имеет следующий состав [4]:

Компонент	Сырье	1	2	3
Парафины	60	59	50	29
Нафтены	29	8	6	5
Ароматические углеводороды	11	33	45	87
Всего	100	100	96	87

Примечание. Состав газа на выходе из каждого реактора выражен в молях углеводородов на 100 молей сырья или потока предыдущего реактора.

Поток из последнего реактора охлаждают для конденсации жидких продуктов. В испарительной камере от жидкой фазы отделяют обогащенные водородом газы. Жидкость из сепаратора направляют для дебутанизации в ректификационную колонну.

Газ, обогащенный водородом, разделяют на циркуляционный и избыточный; последний подают на установки гидроочистки или гидрокрекинга или используют как топливо.

Рабочее давление и соотношение водород/сырье выбирают нахождением компромисса между максимальным выходом, продлением цикла работы между регенерациями и стабильностью работы. Обычно процесс необходимо проводить при давлениях от 50 до 350 *psig* (от 345 до 2415 кПа) и молярных соотношениях водород/сырье от 3 до 8 (от 2800 до 7600 н. куб. футов водорода на баррель (от 500 до 1350 н. м³ на кубометр сырья). Практикуемая часовая удельная объемная скорость составляет от 1 до 3 ч⁻¹.

Изначальный процесс риформинга относится к периодическому типу: регенерации катализатора проводятся нечасто, и между ними проходит, как правило, от 6 до 24 месяцев. В циклических процессах регенерацию осуществляют обычно один раз за 24 или 48 часов, используя резервный реактор, позволяющий регенерировать катализатор без прерывания работы установки. Дополнительное оборудование повышает стоимость циклических процессов, зато они проводятся при меньших давлениях и при той же жесткости условий дают больший выход риформата.

На установках непрерывного типа катализатор отбирается из реактора, регенерируется и возвращается в него без прерывания его работы. Катализатор под действием силы тяжести движется вниз по реактору. В нижней секции реактора он подхватывается потоком азота и переносится в верхнюю секцию регенератора. При движении катализатора вниз по регенератору кокс с его поверхности выжигается горячим азотом, содержащим небольшое количество кислорода. Содержание кислорода тщательно контролируют, чтобы не допустить перегрева катализатора и необратимой потери его активности. После регенерации поток водорода возвращает его в верхнюю секцию реактора, и цикл начинается вновь. Цикл между двумя последовательными возвратами отдельных частиц катализатора в реактор занимает от 5 до 7 суток.

10.3.1. Пример

Рассчитать длительность цикла между регенерациями катализатора при следующих условиях работы установки риформинга:

- удельная часовая объемная скорость (*LHSV*) 3,0 ч⁻¹;
- скорость подачи сырья 5000 баррелей (795 м³) за рабочие сутки;
- удельный вес сырья 55,0 °API (относительная плотность 0,7587);
- объемная плотность катализатора 50 фунтов на куб. фут (802 кг/м³);
- соотношение водород/сырье 8000 н. куб. футов на баррель (1424 н. м³/м³);
- число реакторов — 3.

Активность катализатора теряется после переработки 90 баррелей сырья на фунт катализатора. Если слой катализатора в каждом реакторе имеет высоту 6 футов, каков должен быть внутренний диаметр реактора? Принять, что в реакторах содержится одинаковое количество катализатора.

10.3.1.1. Решение

5000 баррелей в сутки = 1170 фут³/ч (795 м³/сут).

Объем катализатора = 1170 / 3 = 390 куб. футов (11,05 м³).

Масса катализатора = 390 кв. футов × 50 фунтов на куб. фут = 19 500 фунтов (8845 кг).

Время между регенерациями = 19 500 фунтов × 90 баррелей на фунт / 5000 баррелей в сутки = 351 сутки.

Объем катализатора в одном реакторе = 390 / 3 = 130 куб. футов (3,7 м³).

Площадь сечения сосуда реактора = 130 куб. футов / 6 футов = 21,67 кв. футов (2 м²).

Внутренний диаметр реактора = $((21,67 \cdot 4) / 3,14)^{0,5} = 5,25$ футов (1,6 м).

На установке риформинга с непрерывной регенерацией катализатора реакторы могут располагаться друг над другом (конструкция *UOP*) или параллельно друг другу (конструкция *IFP*). В обоих случаях компоненты реакционной смеси движутся по схеме, аналогичной показанной на рис. 10.1 для установки с периодической регенерацией.

На установке с вертикальным расположением реакторов (установка *Platforming*) свежий регенерированный катализатор поступает в верхнюю секцию верхнего реактора в пространство между двумя концентрическими перфорированными цилиндрами, представляющими собой щелевые сетки Джонсона, и под действием силы тяжести движется вниз. Реагенты вводятся в пространство за наружным цилиндром и радиально движутся через катализатор к центру внутреннего цилиндра (рис. 10.2). Частично отработанный катализатор отбирается из нижней секции нижнего реактора и подается во внешний регенератор, где с поверхности его частиц выжигается кокс. Перед возвратом в верхний реактор восстановленный катализатор хлорируют [12].

Установка Французского института нефти (*IFP*) по конструкции схожа с установкой *UOP*, за исключением того, что катализатор, отбираемый из всех реакторов, кроме последнего, перемещается потоком водорода в верхнюю секцию следующего реактора [6]. Катализатор, отбираемый из последнего реактора, транспортируется потоком азота в регенератор.

10.4. КАТАЛИЗАТОР РИФОРМИНГА

Все широко применяемые сегодня катализаторы риформинга содержат платину на алюмооксидном носителе. В большинстве случаев соединением платины с рением получают более стабильный катализатор, позволяющий проводить процесс при пониженных давлениях. Платина образует каталитические центры для реакций гидрирования и дегидрирования, а промотированный хлором оксид алюминия обеспечивает реакции изомеризации, циклизации и гидрокрекинга [2]. Активность катализатора риформинга зависит от удельных величин площади поверхности и порового объема и от содержания активных платины и хлора. В процессе работы активность катализатора снижается вследствие закоксовывания частиц и потери хлора. Высокое давление процесса позволяет переработать до 200 баррелей сырья на фунт (64 кубометра на килограмм) катализатора до совершения очередной регенерации. Активность катализатора восстанавливается высокотемпературным выжигом кокса

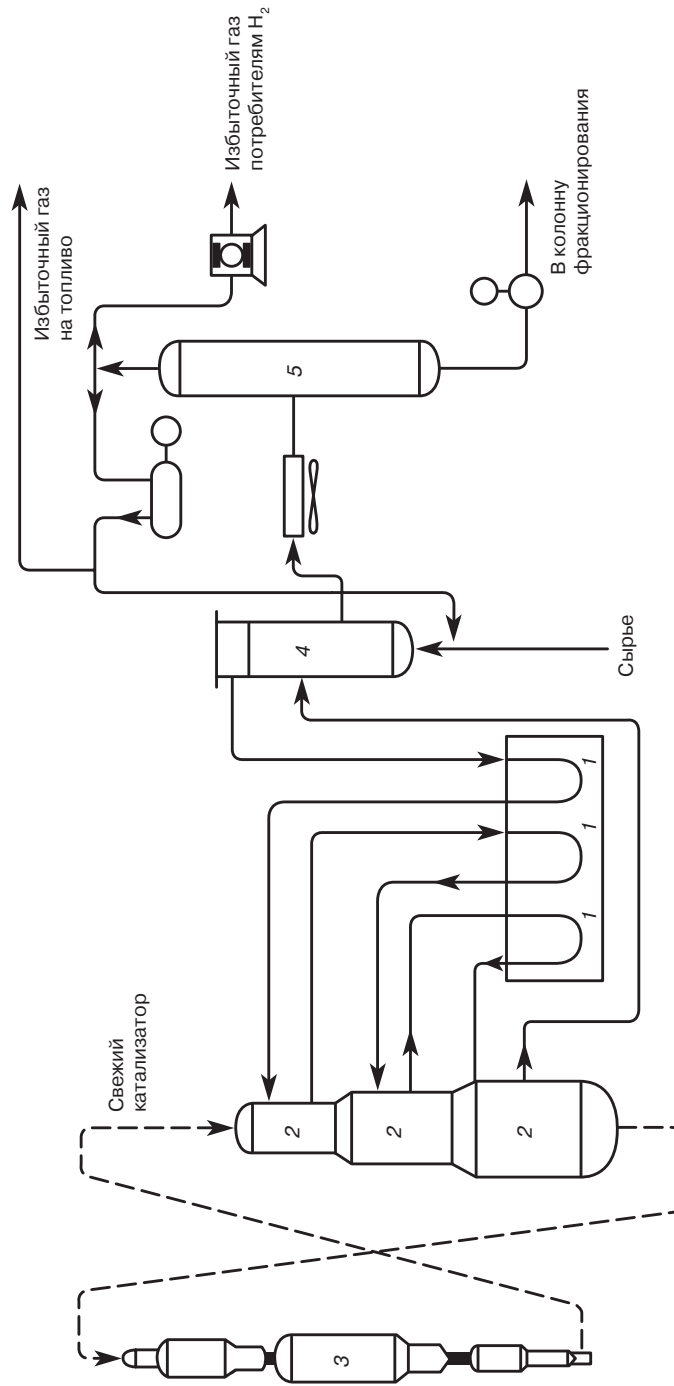


Рис. 10.2. Установка каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора (*Platforming™*): 1 — печь; 2 — реактор; 3 — секция регенерации; 4 — теплообменник для комбинированного сырья; 5 — сепаратор. (Публикуется с разрешения UOP.)

с последующим хлорированием. Процессы такого типа называются периодическими; их продолжительность между регенерациями составляет от 6 до 24 месяцев. Из-за снижения активности катализатора в ходе цикла температуру в реакторе повышают, чтобы поддерживать глубину превращения на заданном уровне. Катализатор регенерируют на месте обычно не менее трех раз, после чего заменяют новым, а отработанный возвращают производителю для переработки. Частицы катализатора для реакторов с неподвижным слоем, получаемые путем прессования, имеют вид цилиндров с диаметром от 1/32 до 1/16 дюйма (от 0,8 до 1,6 мм) и длиной около 3/16 дюйма (5 мм). На установках непрерывного режима используют катализатор со сферическими частицами диаметром от 1/32 до 1/16 дюйма (от 0,8 до 1,6 мм).

10.5. КОНСТРУКЦИЯ РЕАКТОРОВ

Реакторы с неподвижным слоем для периодического и циклического риформинга различаются размерами и конструктивными деталями, но имеют одну и ту же базовую конструкцию (рис. 10.3). Весьма схожие реакторы применяются на установках гидроочистки, изомеризации и гидрокрекинга.

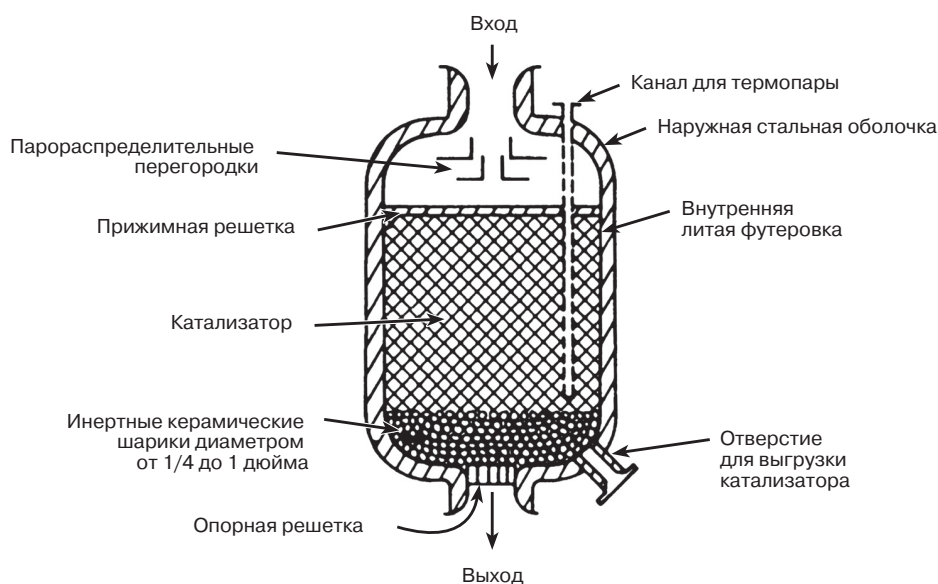


Рис. 10.3. Типичный реактор с неподвижным слоем катализатора и нисходящим потоком реагентов

Реакторы имеют внутреннюю огнеупорную футеровку, которая защищает оболочку от высоких температур и тем самым уменьшает необходимую толщину ее металла. Металлические части, подверженные воздействию высокотемпературной водородсодержащей среды, в целях снижения водородной хрупкости изготавливаются из стали, включающей не менее 5 % хрома и 0,5 % молибдена. Для максимального использования доступного объема катализатора необходимо правильное распределение входящих паров. Конструкции некоторых реакторов предусматривают радиальное

движение паров вместо показанного на рис. 10.3 более простого прямоточного. Важная характеристика правильного распределения паров — обеспечение максимального времени контакта при минимальном перепаде давлений.

Измерение температуры по меньшей мере на трех различных уровнях по высоте слоя существенно важно для определения активности катализатора, а также при операциях выжигания кокса.

Катализатор засыпают поверх слоя керамических шариков высотой от 12 до 16 дюймов (от 30 до 40 см). Диаметр шариков составляет от 1 дюйма (25 мм) в верхней части до 0,35 дюйма (9 мм) в нижней части слоя.

10.6. ВЫХОД ПРОДУКТОВ И ЗАТРАТЫ

На рис. 10.4, *a–г* показаны зависимости для выхода продуктов каталитического риформинга. Эти зависимости являются упрощенными и не применимы к отдельно взятым катализаторам, параметрам или технологическим конфигурациям процесса. Фактическая величина выхода зависит от давления в реакторе, типа и активности катализатора и свойств сырья. Капитальные и эксплуатационные затраты можно определить по рис. 10.5 и сопровождающему описательному материалу (табл. 10.2).

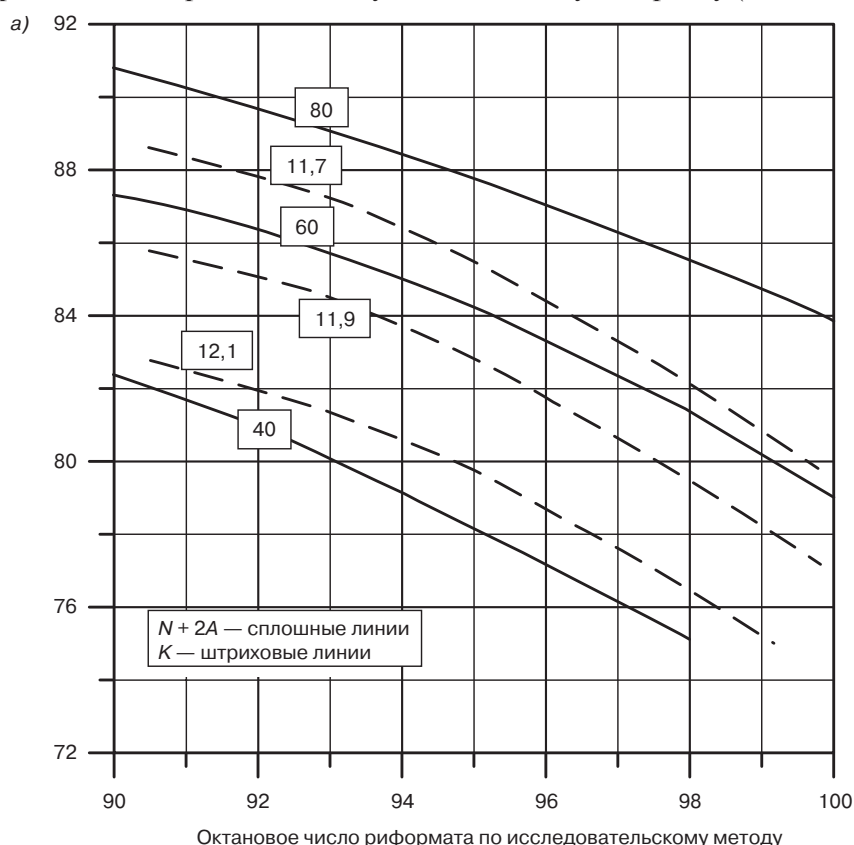


Рис. 10.4. Зависимости для выхода продуктов каталитического риформинга

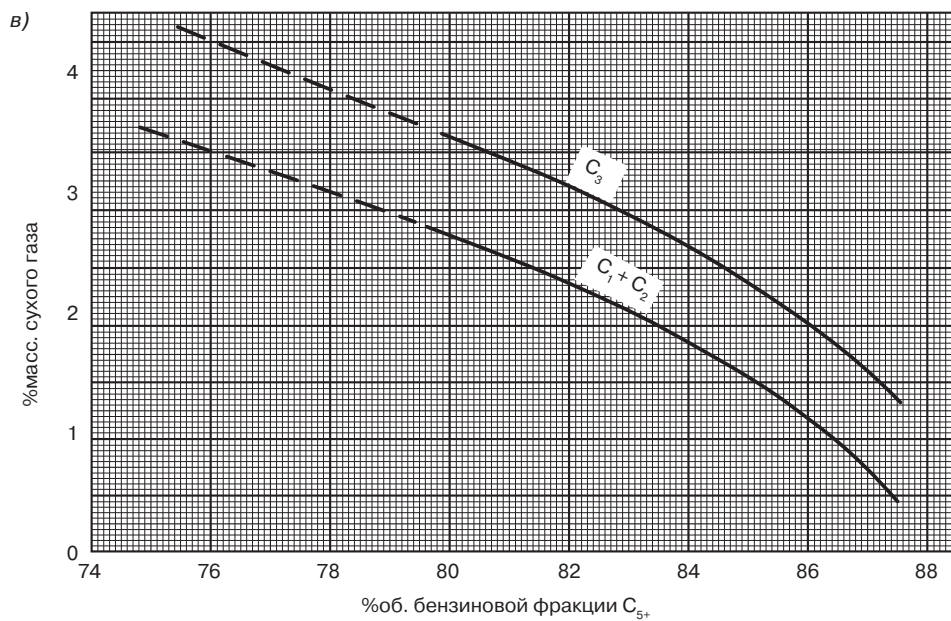
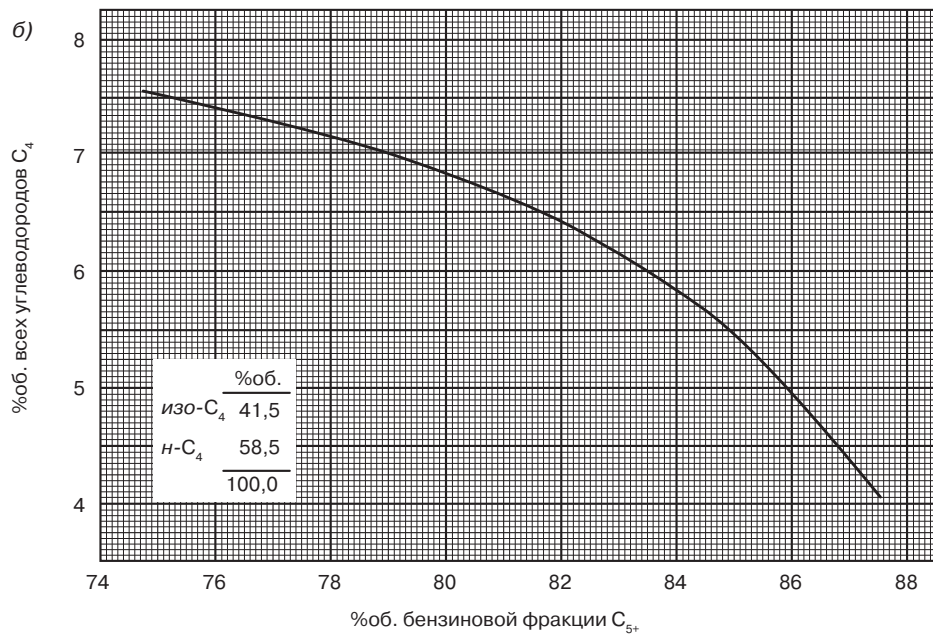


Рис. 10.4, продолжение. Зависимости для выхода продуктов каталитического риформинга

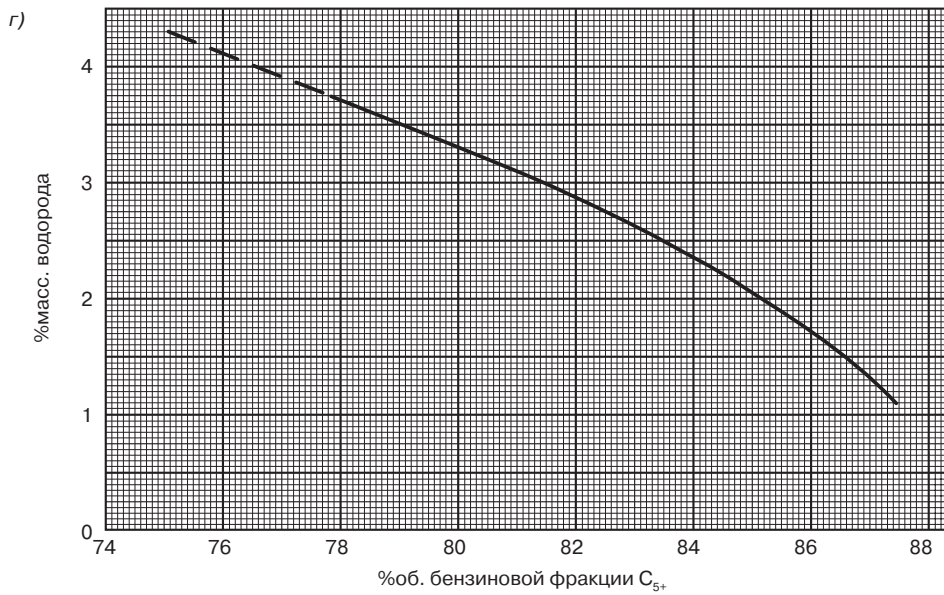


Рис. 10.4, окончание. Зависимости для выхода продуктов каталитического риформинга

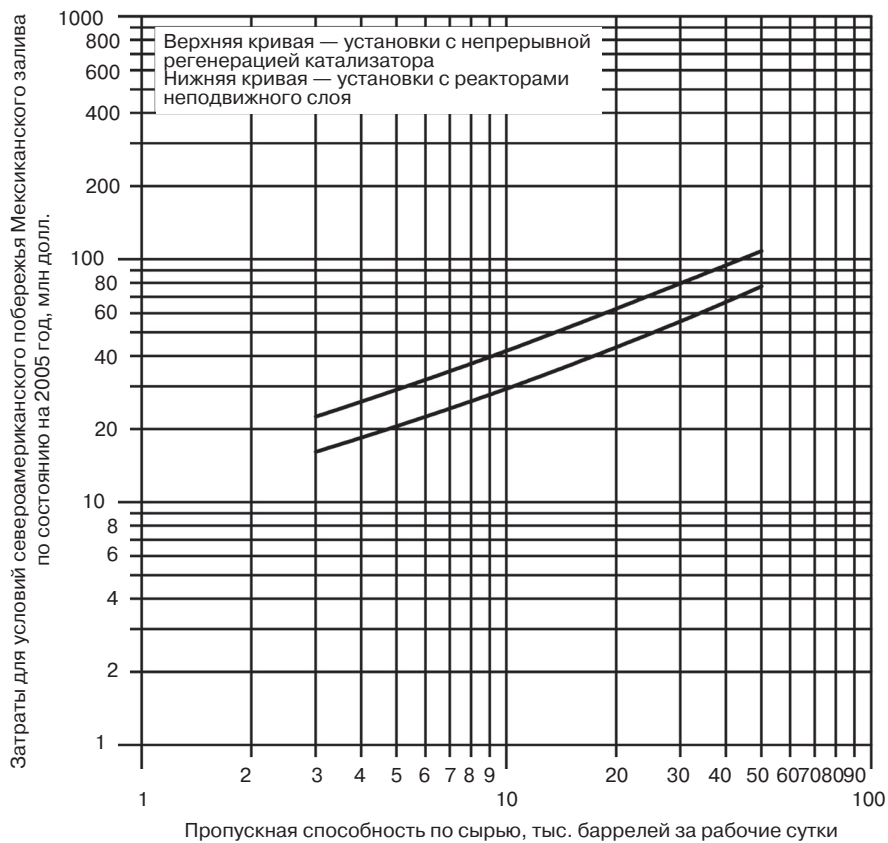


Рис. 10.5. Капитальные затраты на установку риформинга для условий североамериканского побережья Мексиканского залива по состоянию на 2005 год (табл. 10.2)

Таблица 10.2

Затраты на установку каталитического риформинга

Вид затрат	Сумма
Учтенные затраты: 1) все оборудование в пределах границ установки, необходимое для производства риформата с октановым числом $RON = 102$ из обессеренной тяжелой прямогонной бензиновой фракции; 2) колонна дебутанизации; 3) все необходимое контрольно-измерительное оборудование; 4) оборудование для подогрева сырья и охлаждения продукта	
Неучтенные затраты: 1) обустройство снабжения охлаждающей водой, паром и электроэнергией; 2) начальная загрузка катализатора; 3) отчисления; 4) фракционирование или обессеривание сырья	
Загрузка катализатора: затраты на начальную загрузку катализатора составляют около 280 долл. за баррель пропускной способности за сутки	
Отчисления: 1) текущие отчисления в размере 0,05–0,10 долл. за баррель сырья; 2) фиксированные отчисления в размере 50–100 долл. за баррель пропускной способности в сутки	
Расход энергоносителей (на баррель сырья): пар ^a , фунтов электроэнергия, кВтч охлаждающая вода, галлонов топливо (низшая теплотворная способность), млн БТЕ замена катализатора, долл.	30 3 400 0,3 0,16

^a На некоторых установках достигается чистая выработка пара.
Примечание. См. рис. 10.8.

10.7. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ

Октановое число легкой прямогонной бензиновой фракции (C_5 –180 °F, т. е. C_5 –82 °C) можно улучшить изомеризацией с превращением нормальных парафинов в изомеры. Изомеризация обеспечивает значительное повышение октанового числа, так как нормальный пентан имеет октановое число (без этилирования) $RON = 61,7$, а изопентан — 92,3. Однократной изомеризацией, когда нормальные соединения и изомеры приходят, по существу, в состояние термодинамического равновесия, RON легкой прямогонной бензиновой фракции можно повысить с 70 примерно до 82–84.

Если нормальные компоненты реакционного потока возвращать в реактор, результирующее октановое число повышается до 87–93.

Реакцию желателно проводить при пониженных температурах около 200–400 °F (95–205 °C), так как это способствует сдвигу термодинамически равновесного превращения в благоприятную сторону. Для того чтобы обеспечить приемлемую скорость реакций при таких относительно низких температурах, необходим катализатор с очень высокой активностью. Существующие катализаторы изомеризации содержат платину на различных носителях. Для поддержания высокой активности катализаторов некоторых типов (на алюмооксидном носителе) нужно непрерывно вводить очень небольшие количества органических хлоридов. В реакторе они превращаются в хлорид водорода, поэтому в целях предотвращения деактивации катализатора и коррозии оборудования сырье для таких установок не должно содержать воду и другие источники кислорода. Катализатор второго типа с носителем на молекулярных ситах допускает переработку сырья, при комнатной температуре насыщенного водой [7]. Катализатор третьего типа содержит платину на новейших металлооксидных носителях. Он способен работать при температурах на 150 °F (83 °C) выше, чем традиционные цеолитные катализаторы изомеризации, и может быть регенерирован. Срок службы катализаторов всех этих типов составляет 3 года и больше.

Водородная атмосфера до минимума снижает коксообразование, но расход водорода на это незначителен [1].

Состав продуктов реактора может почти достигать химически равновесного. Фактическое распределение продуктов зависит от типа катализатора и его остаточной активности, удельной скорости подачи сырья и температуры в реакторе. Пентановая фракция на 75–80 % состоит из изопентана, а гексановая — на 86–90 % из изомеров гексана [9].

Ниже представлены упрощенные результаты превращения типичной легкой прямогонной бензиновой фракции и приведены относительные значения по массе без учета потерь вследствие гидрокрекинга до углеводородов легче пентана.

Компонент легкой прямогонной бензиновой фракции	Содержание в сырье, %масс.	Содержание в продукте, %масс.	Октановое число по исследовательскому методу (неэтилир.)
Изопентан	22	41	92
Нормальный пентан	33	12	62
2,2-Диметилбутан	1	15	96
2,3-Диметилбутан	2	5	84
2-Метилпентан	12	15	74
3-Метилпентан	10	7	74
Нормальный гексан	20	5	26
Всего	100	100	

Если нормальный пентан отделять от продукта и возвращать в реактор, *RON* можно дополнительно увеличить еще примерно на три единицы (до 83–86) [8]. Если возвращать в реактор также и нормальный гексан, то *RON* продукта

улучшается примерно до 87–90. Нормальные углеводороды можно отделять от изомеров фракционированием или адсорбцией паровой фазы молекулярными ситами. Хорошо разработанный адсорбционный процесс применяется на нескольких крупных установках [7].

В ходе изомеризации в определенной степени происходит гидрокрекинг, сопровождающийся потерей бензина и образованием легкого газа, количество которого зависит от типа и остаточной активности катализатора и иногда является экономически существенным фактором. Оно обычно составляет от 1,0 до 4,0 % масс. углеводородного сырья, подаваемого в реактор. При предварительных оценках можно принять, что этот газ содержит 95 % метана и 5 % этана.

Если НПЗ не располагает возможностями гидрокрекинга для обеспечения установки алкилирования изобутаном, последний можно получать изомеризацией нормального бутана. Процесс весьма схож с изомеризацией легкой прямогонной бензиновой фракции, если не считать того, что сырье в целях увеличения концентрации нормального бутана пропускается через колонну деизобутанизации. Продукт реактора на 58–62 % масс. состоит из изобутана.

Схема типичной установки изомеризации показана на рис. 10.6. Типичные рабочие условия таковы [1, 9]:

Температура в реакторе	200–400 °F	95–205 °C
Давление в реакторе	250–500 <i>psig</i>	1725–3450 кПа
Молярное соотношение водород/сырье	0,05/1	
Удельная объемная скорость при однократном проходе	1–2 ч ⁻¹	
Выход жидкого продукта	> 98 % масс.	

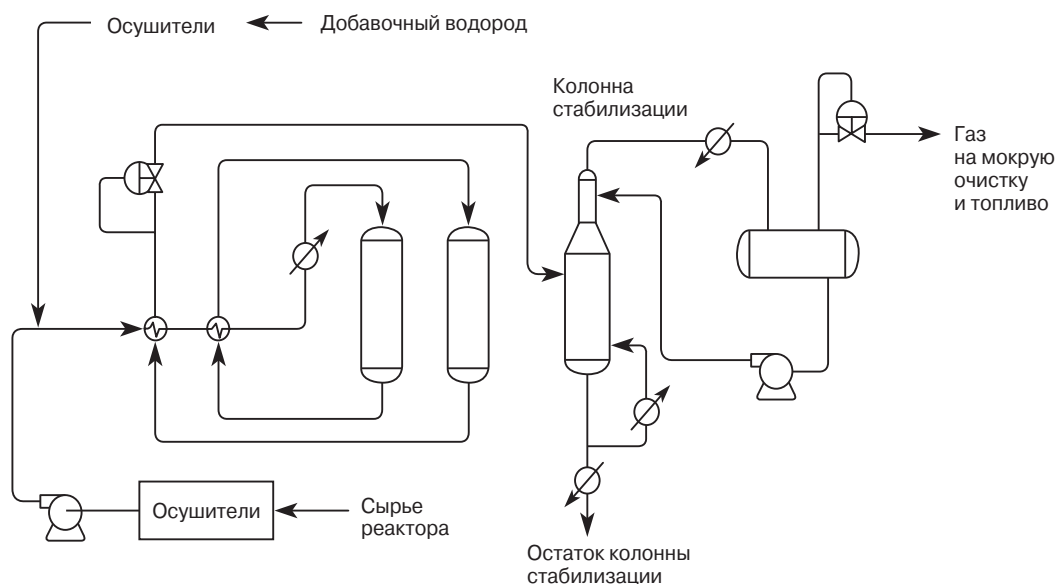


Рис. 10.6. Установка изомеризации H-O-T Permex™. (Перепечатка с разрешения UOP.)

10.8. КАПИТАЛЬНЫЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ЗАТРАТЫ

Капитальные и эксплуатационные затраты для установок изомеризации можно оценить по данным рис. 10.7 и табл. 10.3.

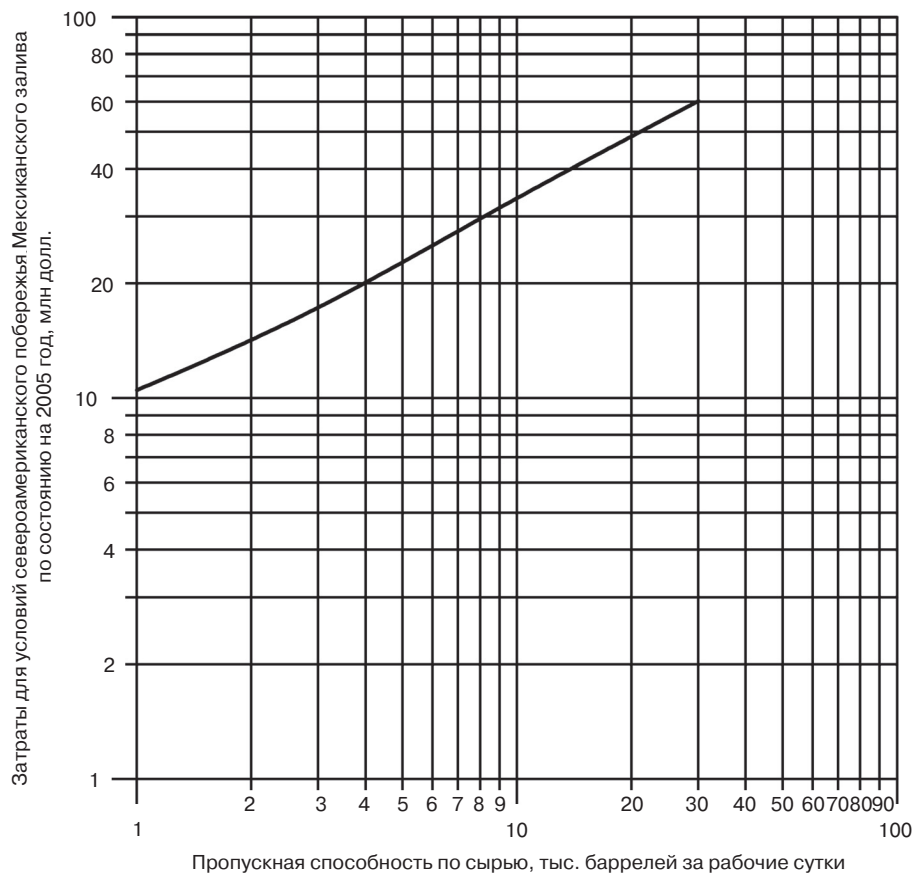


Рис. 10.7. Капитальные затраты на установки изомеризации для условий североамериканского побережья Мексиканского залива по состоянию на 2005 год (см. табл. 10.3)

Таблица 10.3

Затраты на установку изомеризации парафинов на платиновых катализаторах

Вид затрат	Сумма
Учтенные затраты:	
1) осушение сырья;	
2) осушение добавочного водорода;	
3) все оборудование, необходимое для подогрева сырья, проведения реакции и циркуляции водорода;	

Окончание табл. 10.3

Вид затрат	Сумма
4) стабилизация продукта; 5) теплообменники для охлаждения продуктов до температуры окружающей среды; 6) централизованная система управления; 7) фиксированные отчисления	
Неучтенные затраты: 1) снабжение водородом; 2) обустройство снабжения охлаждающей водой, паром и электроэнергией; 3) обессеривание сырья; 4) начальная загрузка катализатора, около 150 долл. за баррель пропускной способности в сутки	
Отчисления: фиксированные отчисления в размере от 90 до 160 долл. за баррель пропускной способности в сутки	
Расход энергоносителей (за баррель свежего сырья):	
электроэнергия, кВтч	1,0
охлаждающая вода, галлонов ($\Delta t = 30^\circ\text{F}$)	600–1000
топливо (низшая теплотворная способность), млн БТЕ	0,20
замена катализатора, долл.	0,08
добавочный водород, н. куб. футов	40

Примечание. См. рис. 10.10.

10.9. ВЫХОД ПРОДУКТОВ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

Выход продуктов зависит от свойств сырья и жесткости условий процесса. В табл. 10.4 приведена типичная структура выхода продуктов изомеризации C_{3+} с давлением паров по Рейду 12 *psi* при улучшении октановых чисел по моторному и исследовательскому методам на 13 единиц.

Таблица 10.4

Выход продуктов изомеризации

Компонент	Выход, %об. сырья
C_3	0,5
изо- C_4	1,5
н- C_4	1,0
C_5-C_7	102,0

10.10. ПРАКТИЧЕСКИЙ ПРИМЕР: УСТАНОВКИ ГИДРООЧИСТКИ, КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА И ИЗОМЕРИЗАЦИИ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

В данном случае сырье для каталитического риформинга состоит из тяжелой бензиновой фракции (190–380 °F (88–193 °C)) атмосферной перегонки или коксования. На практике бензиновую фракцию коксования в большинстве случаев разделяют на фракцию C_5-180 °F (C_5-82 °C), не подлежащую риформингу, и фракцию 180–380 °F (82–193 °C), которую перерабатывают на установке риформинга. Поскольку сведений для оценки количества и свойств этих фракций недостаточно, для расчета следует принять, что бензин коксования полностью направляется на установку риформинга. Октановое число фракции C_5-180 °F (C_5-82 °C) повышается незначительно, но улучшению качества бензина этой фракции способствует насыщение олефинов. Пока расчет приготовления товарного бензина не сделан, необходимая глубина риформинга неизвестна, поэтому на первое время следует принять какое-либо начальное значение. В целях расчета принята глубина риформинга, повышающая октановое число до $RON = 94$. Порядок расчета таков.

1. Рассчитывается характеристический коэффициент сырья (K_w).
2. По диаграмме на рис. 10.4 определяется выход бензиновой фракции C_{5+} .
3. По диаграммам на рис. 10.5–10.7 определяется массовый или объемный выход H_2 , C_{1+} , C_2 , C_3 , *изо*- C_4 и *н*- C_4 .
4. Вычисляется массовый выход всех продуктов за исключением бензиновой фракции C_{5+} .
5. По разности определяется массовый выход бензиновой фракции C_{5+} .
6. Вычисляется удельный вес в градусах *API* бензиновой фракции C_{5+} .
7. Для определения выхода H_2S , NH_3 и избыточного водорода при необходимости составляется баланс серы и азота.
8. По данным табл. 10.2 оценивается потребность в энергоносителях.

Результаты расчетов представлены в табл. 10.5 и 10.6 соответственно для установок гидроочистки и каталитического риформинга и для установки изомеризации. В табл. 10.7 приведены данные по расходу химреагентов и энергоносителей для всех трех установок.

Таблица 10.5

Материальный баланс установок гидроочистки и каталитического риформинга НПЗ, перерабатывающего за календарные сутки 100 тыс. баррелей нефти месторождения Норт-Слоуп (глубина превращения соответствует выходу бензиновой фракции с $RON = 94$ и $K_w = 11,7$)

Компонент	%об.	Баррелей за сутки	Удельный вес, °API	(Фунт/ч) / барр./сут	Фунтов за час	Сера, %масс.	Сера, фунтов за час
Сырье: тяжелая прямогонная бензиновая фракция 190–380 °F (82–193 °C)	69,3	12 500	48,5	11,47	143 380	0,1	140

Окончание табл. 10.5

Компонент	%об.	Бар- релей за сутки	Удель- ный вес, °API	(Фунт/ч) / барр./сут	Фунтов за час	Сера, %масс.	Сера, фунтов за час
бензиновая фракция коксования	30,7	5540	54,6	11,09	61 420	0,65	400
всего	100,0	18 040			204 800		540
Продукты:							
H ₂ всего, %масс.	1,7				3480		
C ₁ + C ₂ , %масс.	1,0				2050		
C ₃ , %масс.	1,8	500		7,42	3690		
изо-C ₄	2,0	360		8,22	2960		
n-C ₄	2,8	505		8,51	4300		
продукт риформинга C ₅₊	86,5	15 610	39,7	12,06	188 320		
всего		16 975			204 800		
Водород ^a :							
H ₂ S					574		540
H ₂ , чистое производство					3446		

^a Выход H₂S = 32,06 = 16,84 фунт · моль/ч; H₂ в H₂S = 16,84 · 2 = 34 фунт/ч.

Таблица 10.6

Материальный баланс установки изомеризации НПЗ, перерабатывающего за календарные сутки 100 тыс. баррелей нефти месторождения Норт-Слоуп (однократная изомеризация)

Компонент	%об.	Бар- релей за сутки	Удель- ный вес, °API	(Фунт/ч) / барр./сут	Фунтов за час	Сера, %масс.	Сера, фунтов за час
Сырье:							
легкая прямогонная бензиновая фракция C ₅ -180 °F (C ₅ -82 °C)	73,4	4277	63,0	10,61	45 394	0,02	1
легкая бензиновая фракция коксования	26,6	1551	65,0	10,51	6303	0,41	64
всего	100,0	5828			616 970		65
Продукты:							
H ₂ S					69		65
C ₃ , %масс.	0,5	29		7,39	215		
изо-C ₄	0,8	47		8,22	382		
n-C ₄	2,2	128		8,51	1092		
продукт риформинга C ₅₊	98,4	5735	65,6	10,46	60 007		
всего		16 975			204 800		65

Таблица 10.7

Расход химреагентов и энергоносителей для установок гидроочистки, каталитического риформинга и изомеризации

Энергоноситель	Риформинг и гидроочистка		Изомеризация	
	на баррель сырья	за сутки	на баррель сырья	за сутки
Пар, тыс. фунтов	0,036	631		
Электроэнергия, тыс. кВтч	0,005	88	0,001	6
Охлаждающая вода, тыс. галлонов	0,9	15 786	0,8	4662
Топливо, млн БТЕ	0,4	7016	0,2	1166
Катализатор, долл.	0,12	2105	0,05	291
Добавочный водород H ₂ , тыс. н. куб. футов			0,04	233

ЗАДАЧИ

1. Давление в реакторе — важный параметр процесса каталитического риформинга. Основная реакция риформинга — превращение метилциклопентана в бензол. Рассчитать в баррелях количество бензола, образующегося из одного барреля метилциклопентана, при следующих условиях на выходе реактора: а) 900 °F, 600 *psig* (482 °C, 4140 кПа) и б) 900 °F, 300 *psig* (482 °C, 2070 кПа). Кратность циркуляции водорода в реакторе — 10 000 н. куб. футов на баррель метилциклопентана. Принять, что реакция протекает полностью в фазе идеального газа и достигается термодинамическое равновесие. По данным Национального бюро стандартов, свободная энергия образования при 900 °F (482 °C) равна +66,09 ккал/г·моль для метилциклопентана и +50,78 ккал/г·моль для бензола.

2. Определить выход нормального бутана и бензина C₅₊ при риформинге 4500 баррелей за сутки тяжелой прямогонной бензиновой фракции с $K_w = 11,9$ до $RON = 92$.

3. Тяжелая прямогонная бензиновая фракция 180–380 °F (82–193 °C) с средневзвешенной температурой кипения 275 °F (135 °C) и удельным весом 50,2 °API (0,7788) подвергается риформингу до компонента бензина с $RON = 96$. Составить общий материальный баланс риформинга при скорости подачи сырья 10 тыс. баррелей (1590 м³) в сутки.

4. Оценить капитальные затраты на установку изомеризации с пропускной способностью 6200 баррелей за рабочие сутки, повышающей RON легкой бензиновой фракции на 13 единиц. Определить потребность в энергоносителях и оценить прямые эксплуатационные затраты на переработку барреля сырья, если в каждой смене работают два оператора с часовой ставкой каждого 26,00 долл.

5. Оценить прямые эксплуатационные затраты на переработку барреля сырья для установки каталитического риформинга с пропускной способностью 8400 баррелей за рабочие сутки, облагораживающей тяжелую прямогонную бензиновую фракцию до продукта с $RON = 96$. Сырье имеет удельный вес 50,2 °API и средневзвешенную температуру кипения 275 °F (135 °C). Принять, что для установки требуются два оператора в смену с часовой ставкой каждого 26,00 долл. В прямые эксплуатационные затраты включить отчисления.

6. Для условий задачи 5 выразить прямые эксплуатационные затраты в расчете на баррель бензина C_{5+} и сравнить результат с затратами на получение 1 барреля бензина C_{5+} с $RON = 90$ из того же сырья.

7. Какова наибольшая статья затрат на эксплуатацию установок риформинга из задач 5 и 6? Какую часть общих затрат составляет эта статья?

8. Построить технологическую схему установки изомеризации, перерабатывающей сырье, состоящее из 45 %об. нормального пентана и 55 %об. нормального гексана, и повышающей его октановое число по исследовательскому методу на 20 единиц.

9. Определить состав газообразного продукта риформинга, рассчитанного на максимальный выход ароматического продукта, при следующем содержании насыщенных углеводородов в сырье:

	%об.
C_6H_{12}	10,1
C_6H_{14}	18,9
C_7H_{14}	12,8
C_7H_{16}	21,2
C_8H_{16}	17,7
C_8H_{18}	19,3
Всего	100,0

10. Рассчитать суммарные эксплуатационные затраты на галлон продукта установки риформинга, перерабатывающей за календарные сутки 10 тыс. баррелей тяжелой прямогонной бензиновой фракции, если получаемый продукт имеет: а) $RON = 92$ и б) $RON = 98$. При определении энергетической ценности производимых газов использовать величины теплотворной способности одноименных продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

Ссылки

1. *Hydrocarbon Process.* 49(9), pp.195–197, 1970.
2. Thornton, D.P., *Petro/Chem. Eng.* 41(5), pp. 21–29, 1969.
3. *Hydrocarbon Process.* 49(9), p. 189, 1970.
4. Corlew, J.S., Personal communication, January 1993.
5. Weiszmann, J.A., *Handbook of Petroleum Refining Processes*, Myers, R.A. (Ed.), McGraw-Hill Book Co., New York, 1986, Sections 3.3–3.20.
6. Hennico, A., Mank, L., Mansuy, C., and Smith, D.H., *Oil Gas J.* 90(23) pp. 54–59, 1992.
7. Kouwenhoven, H.W. and Van Z. Langhout, W.C., *Chem. Eng. Prog.* 67(4), pp. 65–70, 1971.
8. Bour, G., Schwoerev, C.P., and Asselin, G.F., *Oil Gas J.* 68(43), pp. 57–61, 1970.
9. Greenough, P. and Rolfe, J.R.K., *Handbook of Petroleum Refining Processes*, Meyers, R.A. (Ed.), McGraw-Hill Book Co., New York, 1986, Sections 5.25–5.37.

Дополнительная литература

10. Fowle, M.J., Bent, R.D., Milner, B.E., and Masologites, G.P., *Petrol. Refiner.* 31(4), pp. 156–159, 1952.

Дж. Х. Гэри, Г. Е. Хэндверк, М. Дж. Кайзер

ТЕХНОЛОГИИ И ЭКОНОМИКА НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

*Перевод с английского языка 5-го издания
под редакцией О. Ф. Глаголевой*

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ПРОФЕССИЯ

Санкт-Петербург
2013

 ЦЕНТР
ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ
ПРОГРАММ
ПРОФЕССИЯ

УДК 665.63
ББК 35.514
Г987

Г987 Дж. Х. Гэри, Г. Е. Хэндверк, М. Дж. Кайзер
Технологии и экономика нефтепереработки / Пер. с англ. 5-го изд. под ред. О. Ф. Глаголевой. — СПб. : ЦОП «Профессия», 2013. — 440 с., ил.

ISBN 978-5-91884-042-9

ISBN 978-0-8493-7038-0 (англ.)

В книге представлены основные процессы нефтепереработки, включая каталитический крекинг и гидрокрекинг, производство масел и сырья для нефтехимии. Рассматриваются проблемы смешения и очистки нефтепродуктов, производства водорода и добавок, приводятся практические примеры осуществления процессов.

Специальные разделы раскрывают экономические показатели нефтепереработки: капитальные и эксплуатационные затраты, расчеты оценки затрат, доходности и сроков окупаемости проектов, а также содержат прикладные задачи экономики и планирования.

Практические примеры и предлагаемые задачи к каждой главе позволят читателю более эффективно освоить изложенный материал.

Книга предназначена для инженерно-технических специалистов нефтепереработки и нефтехимии разного уровня подготовки, научных сотрудников, преподавателей и студентов профильных специальностей.

УДК 665.63
ББК 35.514

Copyright © 2007 Taylor & Francis Group, LLC
All Rights Reserved. Authorized translation from English language edition published by CRC Press, part of Taylor & Francis Group, LLC

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

Информация, содержащаяся в данной книге, получена из источников, рассматриваемых издательством как надежные. Тем не менее, имея в виду возможные человеческие или технические ошибки, издательство не может гарантировать абсолютную точность и полноту приводимых сведений и не несет ответственности за возможные ошибки, связанные с использованием книги.

ISBN 978-0-8493-7038-0 (англ.)
ISBN 978-5-91884-042-9

© 2007 by Taylor & Francis Group, LLC
© ЦОП «Профессия», 2013
© Перевод, оформление: ЦОП «Профессия», 2013

Оглавление

Предисловие к русскому изданию	10
Предисловие	11
Благодарности.....	13
Сведения об авторах	14
Глава 1. Введение.....	15
1.1. Процессы и операции нефтепереработки	16
1.2. Краткий исторический обзор.....	18
1.3. Нефтепродукты: спрос и предложение	20
1.4. Статистика по США	22
1.5. Мировая статистика.....	28
1.6. Особенности отрасли.....	32
1.7. Экономика нефтепереработки	38
1.8. Оценка затрат	41
1.9. Сложность нефтеперерабатывающего завода	47
1.10. Технологическая схема нефтеперерабатывающего завода и порядок изложения материала.....	50
Глава 2. Продукты нефтепереработки	59
2.1. Низкокипящие продукты	60
2.2. Бензин	63
2.3. Требования к бензинам.....	68
2.4. Дистиллятные топлива	71
2.5. Остаточные нефтяные топлива	75
Глава 3. Сырье для нефтепереработки	77
3.1. Свойства сырой нефти.....	78
3.2. Состав нефти.....	82
3.3. Нефти, пригодные для производства битума	86
Глава 4. Перегонка нефти.....	91
4.1. Обессоливание нефти.....	97
4.2. Атмосферная перегонка	101
4.3. Вакуумная перегонка.....	105

4.4. Вспомогательное оборудование	109
4.5. Продукты нефтеперегонной установки	109
4.6. Практический пример: нефтеперегонные установки	110
Задачи	116
Глава 5. Коксование и другие термические процессы	118
5.1. Типы нефтяного кокса, его свойства и области применения	119
5.2. Замедленное коксование	122
5.3. Работа установки замедленного коксования	124
5.4. Флексикокинг	130
5.5. Флюидкокинг	132
5.6. Выход продуктов процессов флексикокинга и флюидкокинга	133
5.7. Капитальные затраты и расход энергоносителей для установок флексикокинга и флюидкокинга	134
5.8. Висбрекинг	135
5.9. Практический пример: замедленное коксование	141
Задачи	143
Глава 6. Каталитический крекинг	145
6.1. Каталитический крекинг в псевдооживленном слое	147
6.2. Новые конструкции установок каталитического крекинга в псевдооживленном слое	158
6.3. Реакции крекинга	159
6.4. Крекинг парафинов	160
6.5. Крекинг олефинов	160
6.6. Крекинг нафтеновых углеводородов	161
6.7. Крекинг ароматических углеводородов	161
6.8. Катализаторы крекинга	161
6.9. Предварительная обработка сырья <i>FCC</i>	165
6.10. Параметры процесса	166
6.11. Утилизация энергии дымовых газов	169
6.12. Оценка выхода продуктов	170
6.13. Капитальные и эксплуатационные затраты	179
6.14. Практический пример: установка каталитического крекинга	180
Задачи	182
Глава 7. Каталитический гидрокрекинг	186
7.1. Реакции гидрокрекинга	188
7.2. Подготовка сырья	190
7.3. Процессы гидрокрекинга	191
7.4. Катализаторы гидрокрекинга	193
7.5. Параметры процесса	195
7.6. Выход продуктов гидрокрекинга	196
7.7. Капитальные и эксплуатационные затраты	200

7.8. Режимы работы установки гидрокрекинга	202
7.9. Практический пример: установка гидрокрекинга.....	202
Задачи	204
Глава 8. Гидропереработка и переработка остатков	206
8.1. Состав вакуумных остатков	206
8.2. Варианты переработки	208
8.3. Гидропереработка.....	209
8.4. Процессы гидрокрекинга в кипящем слое катализатора.....	211
8.5. Установки гидропереработки в движущемся слое.....	214
8.6. Экстракция растворителями	215
8.7. Заключение	217
Глава 9. Гидроочистка	219
9.1. Катализаторы гидроочистки	221
9.2. Снижение содержания ароматических углеводородов	222
9.3. Реакции	224
9.4. Параметры процесса.....	225
9.5. Капитальные и эксплуатационные затраты	225
9.6. Практический пример: установки гидроочистки.....	227
Задачи	230
Глава 10. Каталитический риформинг и изомеризация	232
10.1. Реакции	233
10.2. Подготовка сырья	239
10.3. Процессы каталитического риформинга.....	239
10.4. Катализатор риформинга	242
10.5. Конструкция реакторов.....	244
10.6. Выход продуктов и затраты	245
10.7. Изомеризация	248
10.8. Капитальные и эксплуатационные затраты.....	251
10.9. Выход продуктов изомеризации.....	252
10.10. Практический пример: установки гидроочистки, каталитического риформинга и изомеризации бензиновых фракций.....	253
Задачи	255
Глава 11. Алкилирование и полимеризация	257
11.1. Реакции алкилирования	257
11.2. Параметры процесса.....	259
11.3. Сырье для процессов алкилирования	261
11.4. Продукты алкилирования.....	262
11.5. Катализаторы	263
11.6. Процессы фтористоводородного алкилирования	263
11.7. Процессы серноокислотного алкилирования	265
11.8. Сравнение процессов.....	271

11.9. Выход продуктов и затраты на процесс алкилирования	272
11.10. Вопросы безопасности.....	275
11.11. Полимеризация	275
11.12. Практический пример: алкилирование и полимеризация	280
Задачи	282
Глава 12. Смешение нефтепродуктов.....	284
12.1. Давление паров по Рейду.....	286
12.2. Октановое число смеси.....	290
12.3. Другие свойства смесей	290
12.4. Практический пример: приготовление бензина.....	301
12.5. Практический пример: приготовление дизельного и реактивного топлив... ..	304
Задачи	306
Глава 13. Вспомогательные процессы.....	308
13.1. Производство и очистка водорода	308
13.2. Установка переработки газа.....	313
13.3. Удаление кислых газов.....	318
13.4. Процессы извлечения серы	320
13.5. Экологические аспекты в нефтепереработке	328
13.6. Переработка сточных вод	328
13.7. Ограничение загрязнения воздушной среды.....	329
13.8. Контроль уровня шума	330
13.9. Практический пример: установки переработки газа, аминовой очистки и извлечения серы.....	330
Глава 14. Экономика и планирование в нефтепереработке	334
14.1. Представление о линейном программировании	335
14.2. Модели линейного программирования нефтепереработки.....	336
14.3. Прикладные задачи экономики и планирования.....	339
Задачи	346
Глава 15. Компоненты смазочных масел	348
15.1. Получение смазочных масел	350
15.2. Пропановая деасфальтизация	350
15.3. Повышение индекса вязкости и селективная очистка.....	353
15.4. Повышение индекса вязкости и гидрокрекинг	357
15.5. Депарафинизация	357
15.6. Гидроочистка	362
15.7. Контактная доочистка глинами	363
15.8. Воздействие на окружающую среду	363
Глава 16. Нефтехимическое сырье	365
16.1. Производство ароматических углеводородов	365

16.2. Производство ненасыщенных углеводородов	375
16.3. Производство насыщенных углеводородов	376
Глава 17. Производство добавок к топливам из нефтяного сырья	379
17.1. Применение спиртов и эфиров	379
17.2. Реакции получения эфиров	381
17.3. Процессы получения эфиров	382
17.4. Выход продуктов	383
17.5. Затраты на производство эфиров	385
17.6. Производство изобутилена	386
17.7. Промышленные процессы дегидрирования	388
17.8. Процесс <i>Catofin</i> компании <i>Houdry</i>	388
17.9. Процесс <i>Star</i> компании <i>ConocoPhillips Petroleum</i>	389
17.10. Процесс <i>Oleflex</i> компании <i>UOP</i>	389
17.11. Процесс <i>Snamprogetti</i> –Ярсинтез	390
17.12. Затраты на производство изобутилена из изобутана	390
17.13. Терминология международного союза теоретической и прикладной химии (<i>IUPAC</i>).....	390
17.14. Производство изооктана и изооктана	391
Глава 18. Оценка затрат	394
18.1. Эмпирические оценки	394
18.2. Оценки на основе кривых затрат.....	394
18.3. Оценки по затратам на основное оборудование.....	395
18.4. Сметные оценки.....	396
18.5. Сводная форма для оценки затрат	396
18.6. Хранилища	396
18.7. Потребность в земельной площади и емкости хранилищ.....	397
18.8. Паровые системы	398
18.9. Системы водяного охлаждения	398
18.10. Другие инженерные системы.....	399
18.11. Применение методов оценки затрат	401
Задачи	414
Глава 19. Экономическая оценка	416
19.1. Определения.....	416
19.2. Рентабельность первоначальных капиталовложений	417
19.3. Срок окупаемости	418
19.4. Дисконтированная рентабельность	418
19.5. Практический пример: экономическая оценка.....	421
19.6. Практический пример: экономическое решение	426
Задачи	428
Глоссарий	430

Предисловие к русскому изданию

Книга написана специалистами в области нефтехимии и технологии переработки нефти, а также энергетической политики и экономики нефтепереработки.

В первой главе авторы приводят краткие исторические сведения о развитии отрасли, характеризуют ее структуру, основные продукты, свойства нефти, разъясняют ключевые понятия, дают краткие сведения о сложности НПЗ и приводят порядок изложения материала. Все это знакомит читателя с общей концепцией книги. В отдельных главах дается краткая характеристика основных процессов нефтепереработки, включая гидрокрекинг, производство масел и сырья для нефтехимии. Даются выходы продуктов, приводятся практические примеры осуществления процессов, эксплуатационные затраты, экологические особенности.

Большой интерес представляют разделы, связанные с проблемой смешения нефтепродуктов, производства и очистки водорода, производства добавок, а также описывающие процессы очистки нефтепродуктов.

Важную роль играют разделы, связанные с экономикой нефтепереработки. Уже в первой главе затрагиваются вопросы сложности и доходности нефтепереработки, оценки затрат, раскрывается понятие об индексах затрат Нельсона–Фаррара, приводятся практические примеры. В специальных главах (18 и 19), целиком посвященных вопросам экономики и планирования нефтепереработки, даются основные понятия и положения, расчеты оценки затрат, прикладные задачи экономики и планирования и т. д.

Книга привлекает еще и тем, что авторы формулируют основные проблемы применительно к отдельным процессам нефтепереработки и в конце глав предлагают задачи, решение которых позволит читателю более эффективно освоить материал, изложенный в данной главе.

Необходимо отметить, что приводимые в экономических разделах данные относятся к 2007 году (году последнего, 5-го издания оригинала книги), что следует учитывать, принимая во внимание те изменения, которые произошли с тех пор в ценах на нефть и нефтепродукты. Однако те тенденции, которые при этом сохраняются, позволяют считать эти разделы актуальными и в настоящее время. Кроме того, надо отметить, что некоторые данные, приводимые в экономических разделах, не совпадают с отечественными. Прежде всего, это относится к разнице в определении величин налогов, разнице в ценах, зарплате и т. д. Однако приведенные в книге сведения представляют определенный интерес и для нас, так как позволяют сопоставить ряд показателей отечественной и американской нефтепереработки.

Все вышеизложенное позволяет считать данную книгу полезной, своевременной и необходимой не только для тех, кто осваивает профессию, но и для специалистов, занимающихся практической работой в области нефтепереработки и нефтехимии.

О. Ф. Глаголева

Предисловие

Кончина Гленна Хэндверка, соавтора предыдущего издания, отличного специалиста, обладающего немалым опытом разработки технологических установок нефтепереработки, контроля их сооружения и эксплуатации, сильно затруднила подготовку настоящей книги. Его знания и опыт во многом гарантировали достоверность сведений о капитальных и эксплуатационных затратах на рассматриваемые здесь процессы. Он был незаменимым консультантом многих компаний, а его работы по-прежнему востребованы во всех аспектах отрасли. Его будет нам очень не хватать.

Обладая немалым опытом подготовки данных по себестоимости производства и расходу энергоносителей в химической и нефтяной отраслях промышленности, Марк Кайзер сделал все для того, чтобы восполнить потери, связанные с кончиной Гленна Хэндверка. Помощь Марка Кайзера и готовность Дэвида Геддеса подготовить главу 14 («Экономика и планирование в нефтепереработке») позволили нам осуществить выпуск пятого издания. Мы весьма признательны им за помощь.

Сегодня нефтеперерабатывающие компании сталкиваются с необходимостью инвестировать миллиарды долларов в оборудование, чтобы соблюсти экологические требования, которые зачастую вводятся из-за политических соглашений, плохо учитывающих собственное влияние на экономику и экологию. Правила, устанавливаемые законами и нормативами, меняются достаточно часто. Так как проектирование и сооружение новых технологических установок занимают как минимум несколько лет, нефтеперерабатывающие компании вынуждены вкладывать миллионы и миллиарды долларов в сооружение оборудования, которое ко времени его ввода в строй уже может перестать отвечать новым требованиям. Сегодня немало средств вкладывается в разработку реформулированных топлив, почти не оказывающих вредного воздействия на окружающую среду. Кроме того, ведется большая работа по производству возобновляемых топлив, с тем чтобы Соединенные Штаты могли сами обеспечивать свои энергетические потребности.

Разработка альтернативных возобновляемых топлив существенно важна, но это, скорее всего, долговременный проект. Согласно предписанию Конгресса, к 2012 году 7,5 млрд галлонов из всего объема транспортных топлив должны обеспечиваться за счет возобновляемых источников. Эта цифра кажется довольно большой, но при современном уровне потребления в Соединенных Штатах этого объема топлива хватит всего лишь на 3 недели.

Желательно также, чтобы моторные топлива не только были возобновляемыми, но и не загрязняли окружающую среду. В настоящее время единственными экологически чистыми источниками энергии являются солнечная энергия, электрическая

и водород. У нефтяной промышленности остается не так уж много времени, чтобы привести свою деятельность в соответствие экологическим нормам. Очевидно, что сумеют выжить лишь те компании, которые используют опыт и квалификацию своих инженеров и исследователей с максимальной эффективностью.

При подготовке данного издания мы учитывали как новые экологические требования в промышленной сфере, так и возрастание доли сырья с высоким содержанием серы и металлов, а также тяжелой нефти. Все эти факторы влияют и на варианты переработки, и на технологическое оборудование, необходимое для современного нефтеперерабатывающего завода.

В книге изложены ключевые вопросы современной технологии и экономики нефтепереработки, полезные как справочный материал для технических руководителей, инженеров-практиков, преподавателей, аспирантов и студентов старших курсов химико-технологических высших учебных заведений. Затронуты экологические аспекты использования нефтезаводских топлив; показано и место реформулированных топлив в номенклатуре продукции нефтеперерабатывающих заводов.

Наряду с основными процессами нефтепереработки, описываются физические и химические свойства нефти и нефтепродуктов. Приводятся данные, необходимые для определения выхода типичных продуктов, а также капитальных и эксплуатационных затрат на основные процессы нефтепереработки и вспомогательные процессы.

Приводимые здесь сведения по капитальным и эксплуатационным затратам и расходу энергоносителей представляют собой усредненные типичные данные за последние годы. Таким образом, эта информация дает лишь приближенную оценку экономических показателей различных схем нефтепереработки и является недостаточно точной для исчерпывающего сравнения альтернативных процессов.

Напротив, данные по выходу продуктов процессов предоставляются в объеме, достаточном для составления полного материального баланса на основании физических свойств. Везде, где это возможно, для альтернативных патентованных катализаторов и процессов представлены данные о средней величине выхода продуктов каталитических реакций.

Изложение материала во многом исходит из анализа конкретных ситуаций. Рассмотрение практических примеров начинается в главе 4 («Перегонка нефти») и заканчивается в главе 19 («Экономическая оценка»). В конце книги дается словарь терминов нефтепереработки. В каждой главе есть ссылки на полезные литературные источники.

Подготавливая данное издание, мы подошли с максимальной ответственностью к освещению вопросов эксплуатации, проектирования и оценки в области нефтепереработки. Эта книга отражает как наш непосредственный опыт, так и знания, которыми с нами любезно поделились наши коллеги и единомышленники.

Благодарности

Мы выражаем признательность всем тем, кто поделился с нами ценной информацией, без которой эта книга вряд ли была бы написана.

Большую помощь нам оказали следующие компании:

- *Exxon Research and Engineering*;
- *Fluor Daniel*;
- *Stratco, Inc.*;
- *M. W. Kellogg Co.*;
- *UOP*.

Важные технические сведения, использованные в различных изданиях этой книги, нам предоставили:

- Роберт У. Баклин;
- Стив Чафин;
- Д. А. Чешир;
- Джек С. Корлью;
- Гэри Л. Эви;
- Р. М. Герен;
- Энди Голсби;
- Джефф Г. Хэндверк;
- Вирон Д. Килуэр;
- Джей М. Киллен;
- Дэвид Р. Лор;
- Джеймс Р. Макконахью;
- Джилл Мейстер;
- Джеймс Р. Мерфи;
- Марвин А. Проше;
- Эд Дж. Смет;
- Делберт Ф. Толен;
- Дональд Б. Траст;
- Уильям Т. Уор;
- Дайана Йорк.

Особую признательность заслуживают Джеймс К. Арбакл за превосходно выполненные диаграммы, Пэт Мэдисон из *Golden Software Co.* за программу *Grapher 6*, с помощью которой были построены кривые затрат, Эндрю Персичетти за подготовку схем и рисунков и Джейн З. Гэри, которая помогла нам в редактировании текста.

Джеймс Х. Гэри

Сведения об авторах

Доктор **Джеймс Х. Гэри** — почетный профессор кафедры химических технологий и переработки нефти Института природных ресурсов штата Колорадо в Голдене. Ранее он возглавлял эту кафедру, был деканом факультета и вице-президентом по академическим вопросам. Он проводил курсы по нефтепереработке и нефтехимии и был научным руководителем исследовательских проектов по удалению соединений азота и серы из жидких углеводородов и переработке тяжелой нефти. Он являлся также директором ежегодного симпозиума по сланцевой нефти Института природных ресурсов штата Колорадо. Д-р Гэри написал свыше 40 работ, опубликованных в разных технических журналах. Он работает в *BP Oil Co.* (ранее — в *Standard Oil Co.*), обладает несколькими патентами в области топлив и их производства и консультирует ряд нефтяных компаний. Гэри получил степени бакалавра и магистра наук в Политехническом институте штата Вирджиния и степень доктора наук в университете штата Флорида. Он является членом ученого совета Американского института инженеров-химиков и членом таких организаций, как Американская ассоциация содействия развитию науки, научно-исследовательское общество *Sigma Xi* и Американское химическое общество. Кроме того, д-р Гэри — дипломированный инженер в штатах Колорадо и Огайо.

Марк Дж. Кайзер — профессор-исследователь и руководитель научно-исследовательских работ в Центре энергетических исследований. Кроме того, он адъюнкт-профессор кафедр технологии нефтедобычи и экологических исследований Университета штата Луизиана в Батон-Руж. Область его научных интересов охватывает нефтегазодобывающую и нефтеперерабатывающую отрасли, оценку затрат, финансовый анализ, моделирование инфраструктуры и энергетическую политику. До перехода в 2001 году в Университет штата Луизиана он занимал должности в университете г. Оберн, Американском университете Армении и университете г. Уичита. Д-р Кайзер был консультантом и техническим экспертом многих государственных агентств и частных фирм. Он является членом Общества инженеров-нефтяников, Ассоциации энергетической экономики США и Международной ассоциации по энергетической экономике. Д-р Кайзер получил в университете Пердью степень бакалавра сельскохозяйственного машиностроения и степень магистра и доктора в области организации промышленного производства.