

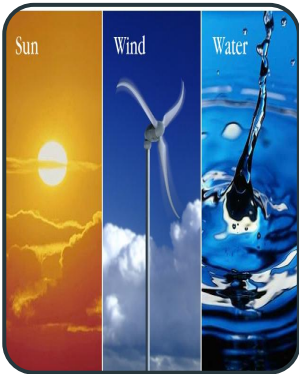
ОСНОВЫ переработки нефти и нефтепродуктов

Ст. преподаватель кафедры ХТП

Сусликов Антон Владимирович

Каб. л310

Природные энергоносители



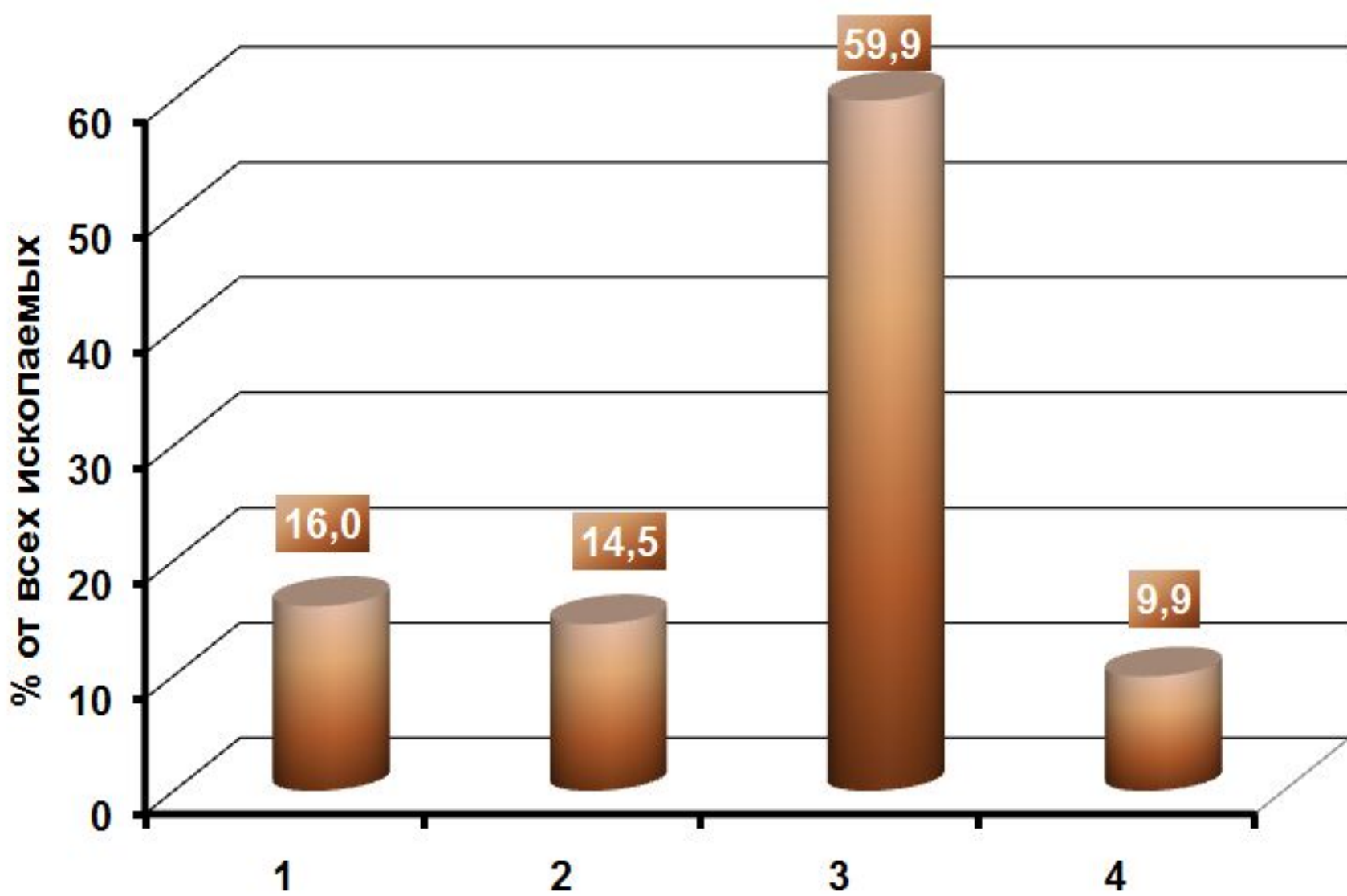
Возобновляемые источники энергии:

Роль нефти и газа в топливно-энергетическом балансе России и в мире

- ▶ Различные виды энергии
- ▶ Транспорт
- ▶ Свет
- ▶ Связь
- ▶ Радио
- ▶ Телевидение
- ▶ Вычислительная техника
- ▶ Средства автоматизации
- ▶ Космическая техника и т. д.

Основа развития страны - **топливно-энергетический комплекс (ТЭК)** - отрасли промышленности, занятые добычей, транспортировкой, переработкой различных горючих ископаемых, а также выработкой и распределением энергии.

Уровень развития ТЭК отражает социальный и научно-технический прогресс и часто определяет политику государства.



1 - Нефть; 2 - Газ; 3 - Уголь; 4 - Сланцы, тяжелые нефти, природные битумы

ТЭК включает промышленности

- ▶ Топливную (нефтяная, газовая, угольная, торфяная, сланцевая)
- ▶ Нефтеперерабатывающую
- ▶ Нефтехимическую
- ▶ Энергетическую (тепло-, гидро- и атомная)

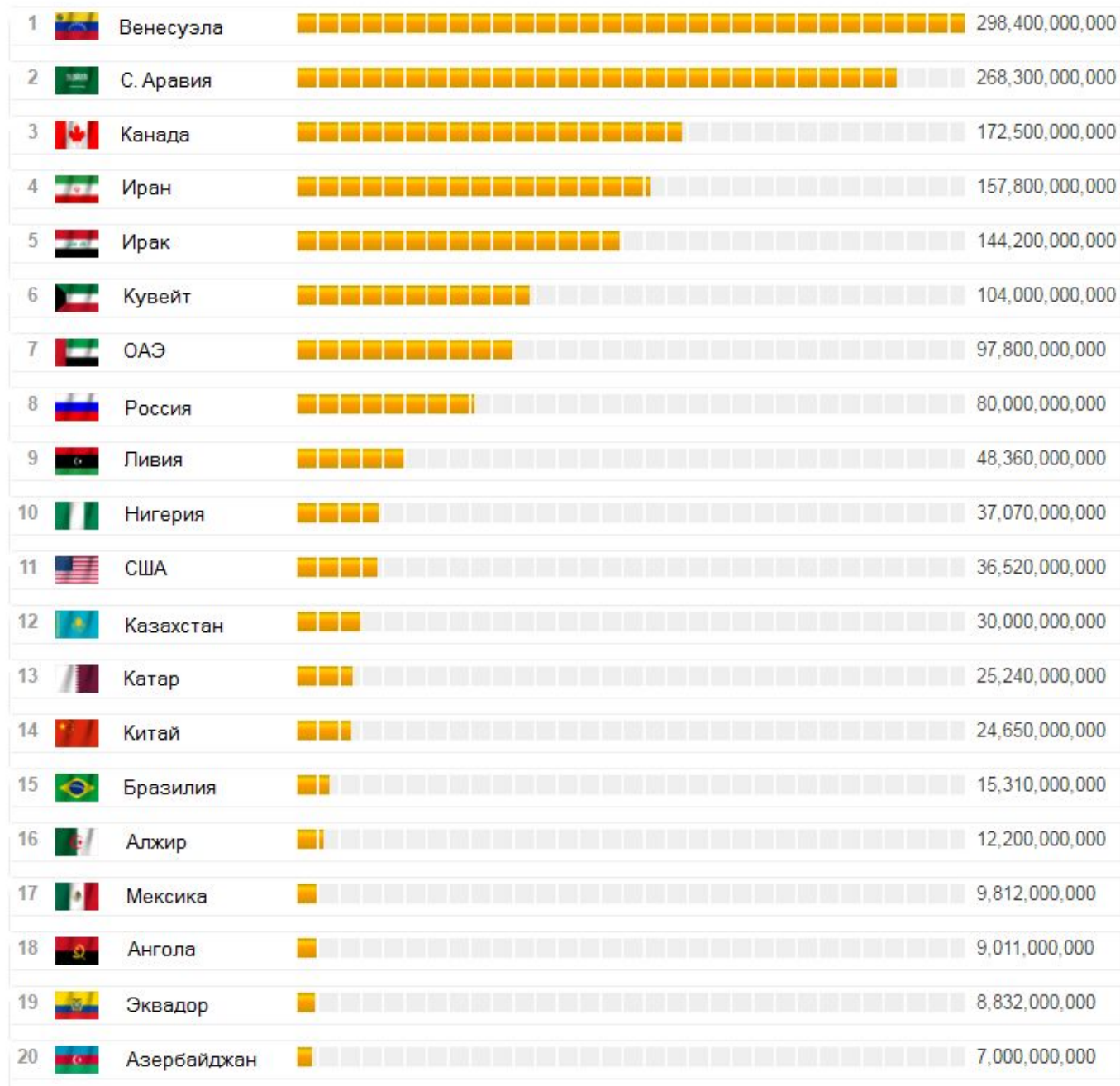
Мировые извлекаемые запасы газа

№	Страна	Запасы, трлн м ³ ОПЕК	Доля в % на мировой	Запасы, трлн м ³	Доля в % на мировой
1	Россия	49,541	24,6 %	32,6	17,4
2	Иран	34,020	16,9 %	34,0	18,2
3	Катар	24,531	12,2 %	24,5	13,1
4	Туркмения	9,934	4,9 %	17,5	9,3
5	США	9,580	4,8 %	9,8	5,2
6	Саудовская Аравия	8,489	4,2 %	8,2	4,4
7	ОАЭ	6,091	3,0 %	6,2	3,3
8	Венесуэла	5,617	2,8 %	5,6	3,0
9	Нигерия	5,111	2,5 %	5,1	2,7
10	Алжир	4,504	2,2 %	4,5	2,4

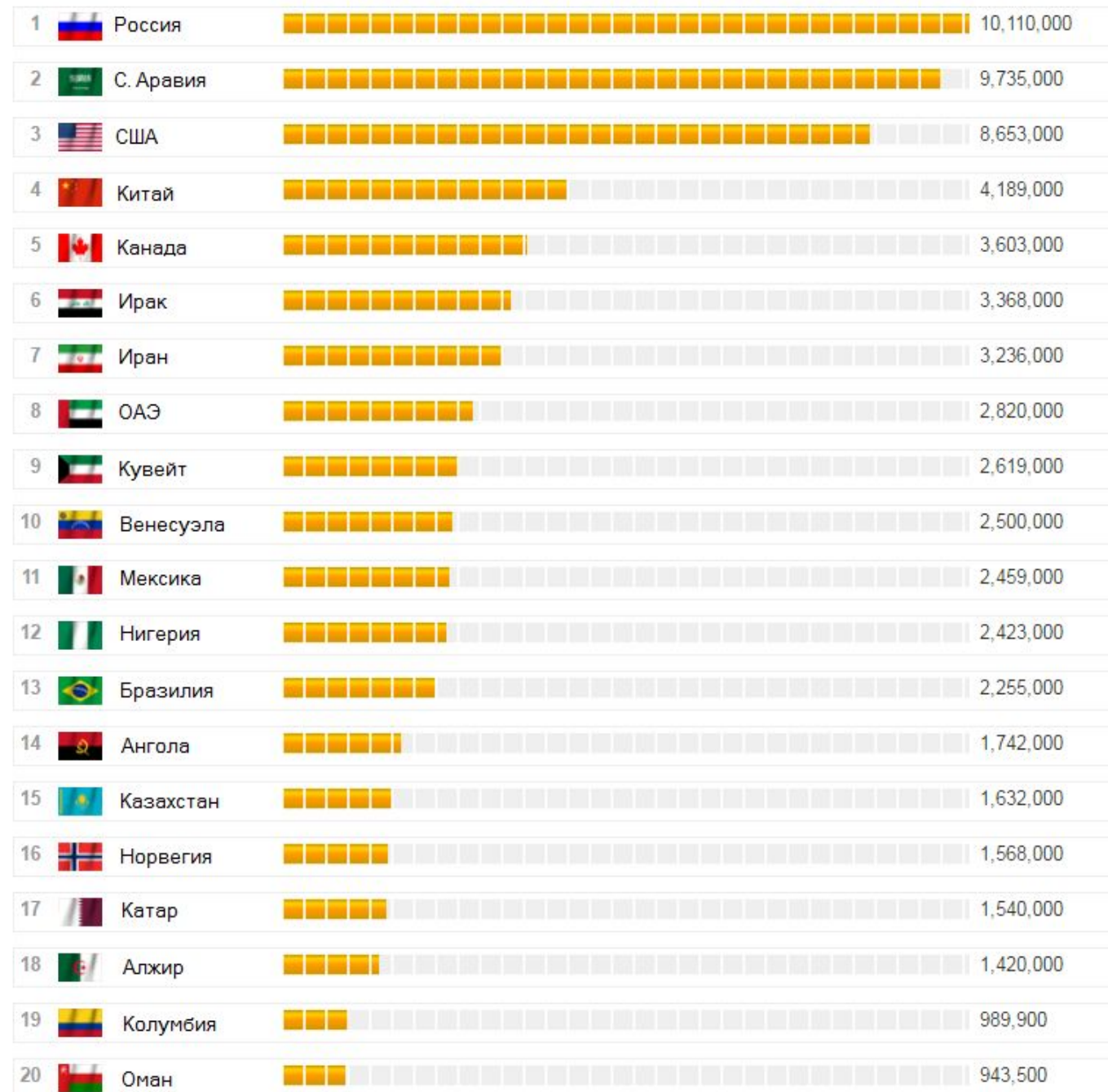
Мировые запасы угля

№	Страна	Запасы каменного угля, млн т/год	Запасы бурого угля, млн т/г	Всего запасы угля, млн т/г	%
1	США	108501	128794	237295	26,62%
2	Россия	49088	107922	157010	17,61%
3	КНР	62200	52300	114500	12,84%
4	Австралия	37100	39300	76400	8,57%
5	Индия	56100	4500	60600	6,80%
6	Германия	48	40500	40548	4,55%
7	Украина	15351	18522	33873	3,80%
8	Казахстан	21500	12100	33600	3,77%
9	ЮАР	30156	0	30156	3,38%
10	Индонезия	0	28017	28017	3,14%

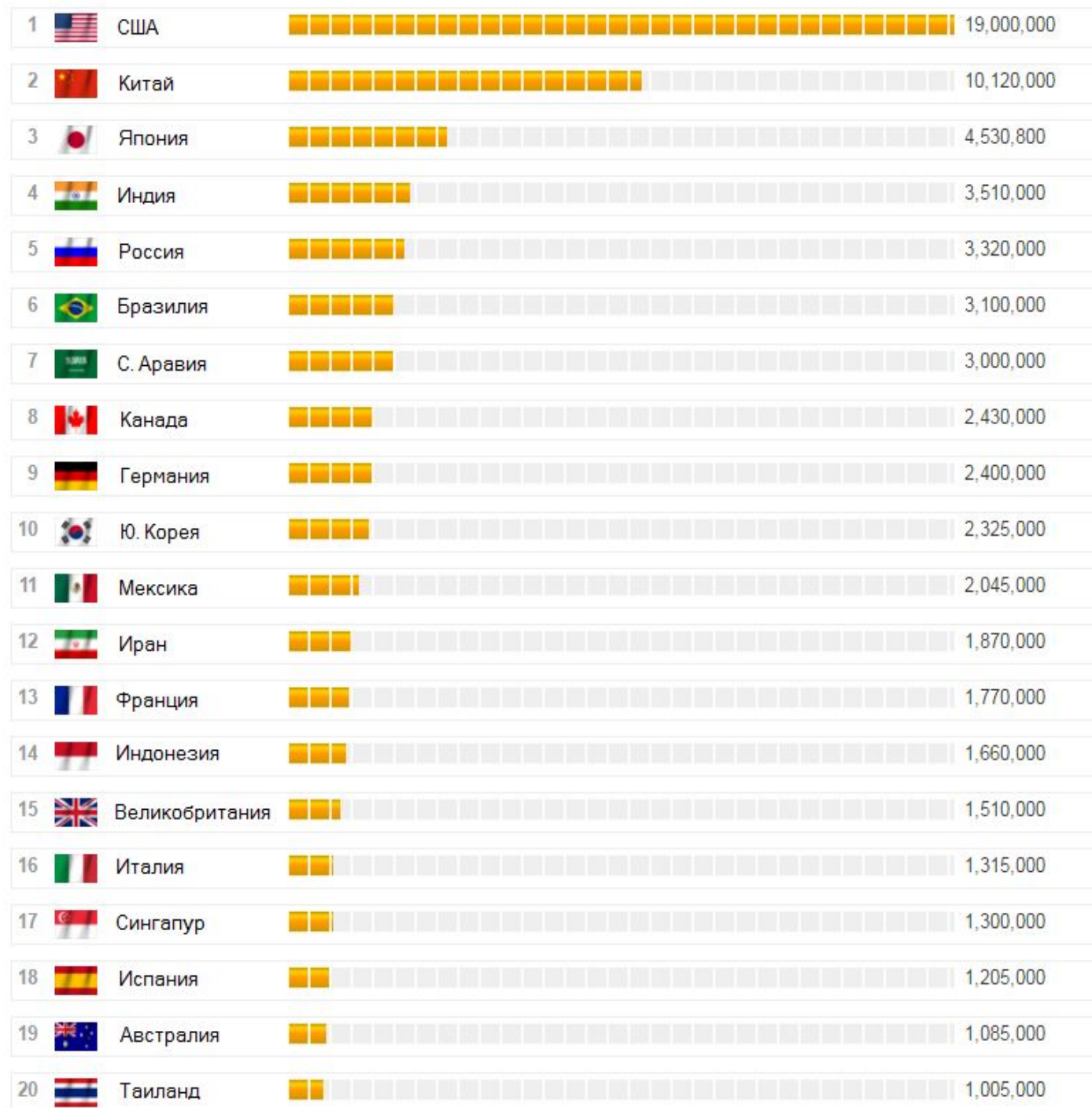
Нефть. Запасы. млн.бар



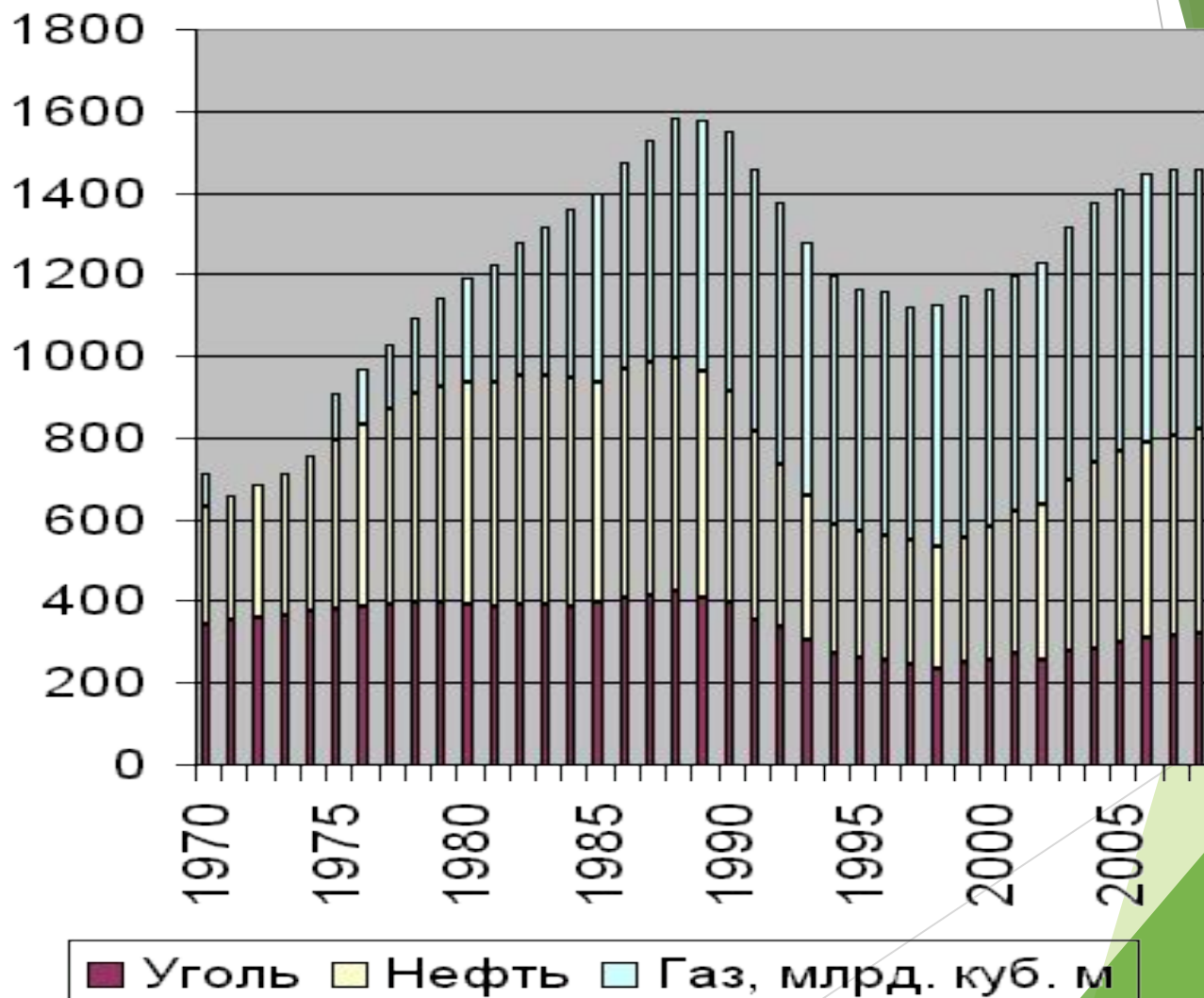
Нефть. Переработка



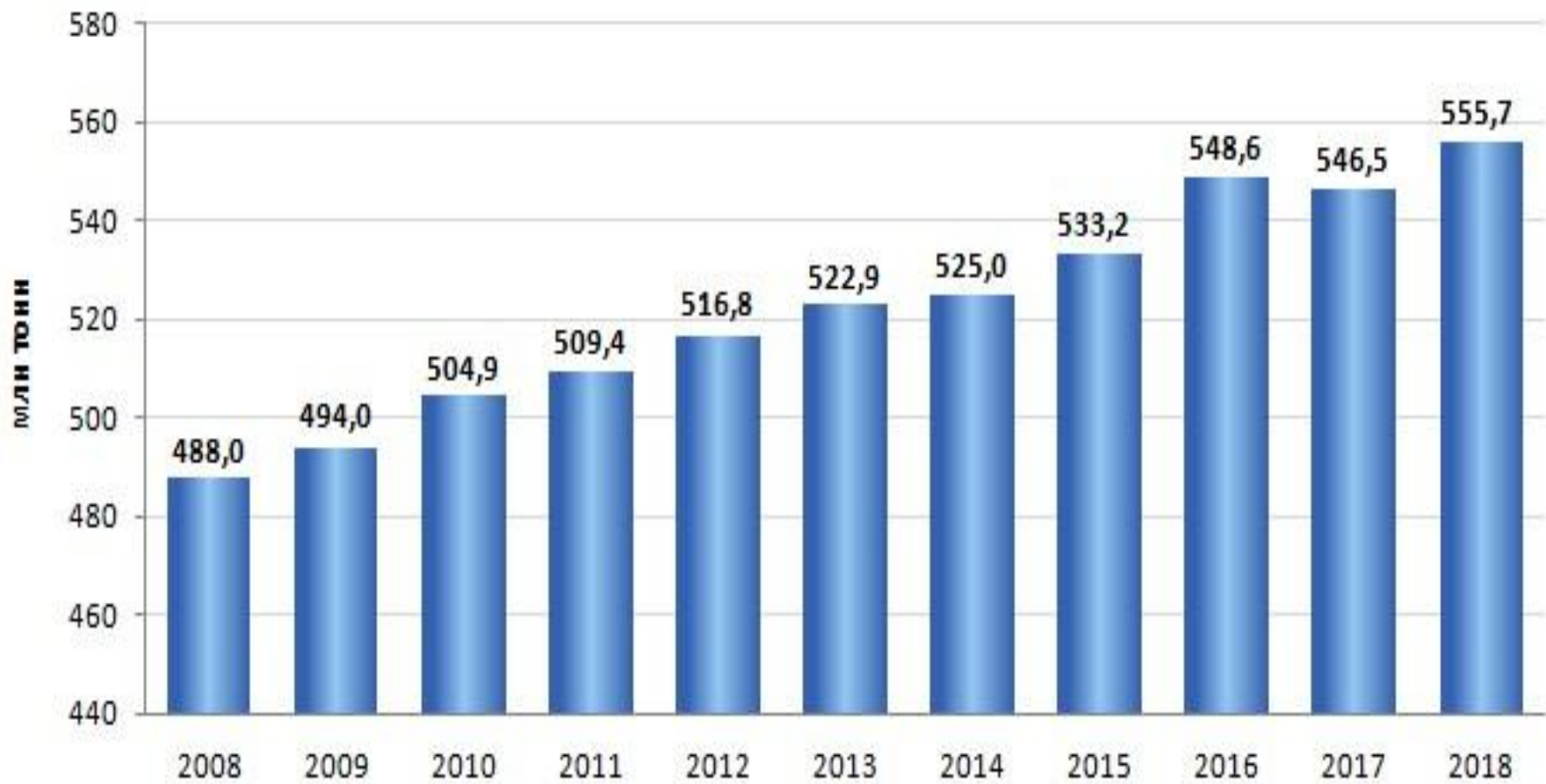
Нефть. Потребление



Добыча энергоносителей в России, млн. т (Росстат)



Добыча нефти с газовым конденсатом



Источник: Росстат

Рис. 2 Добыча газа в России, млрд куб. м

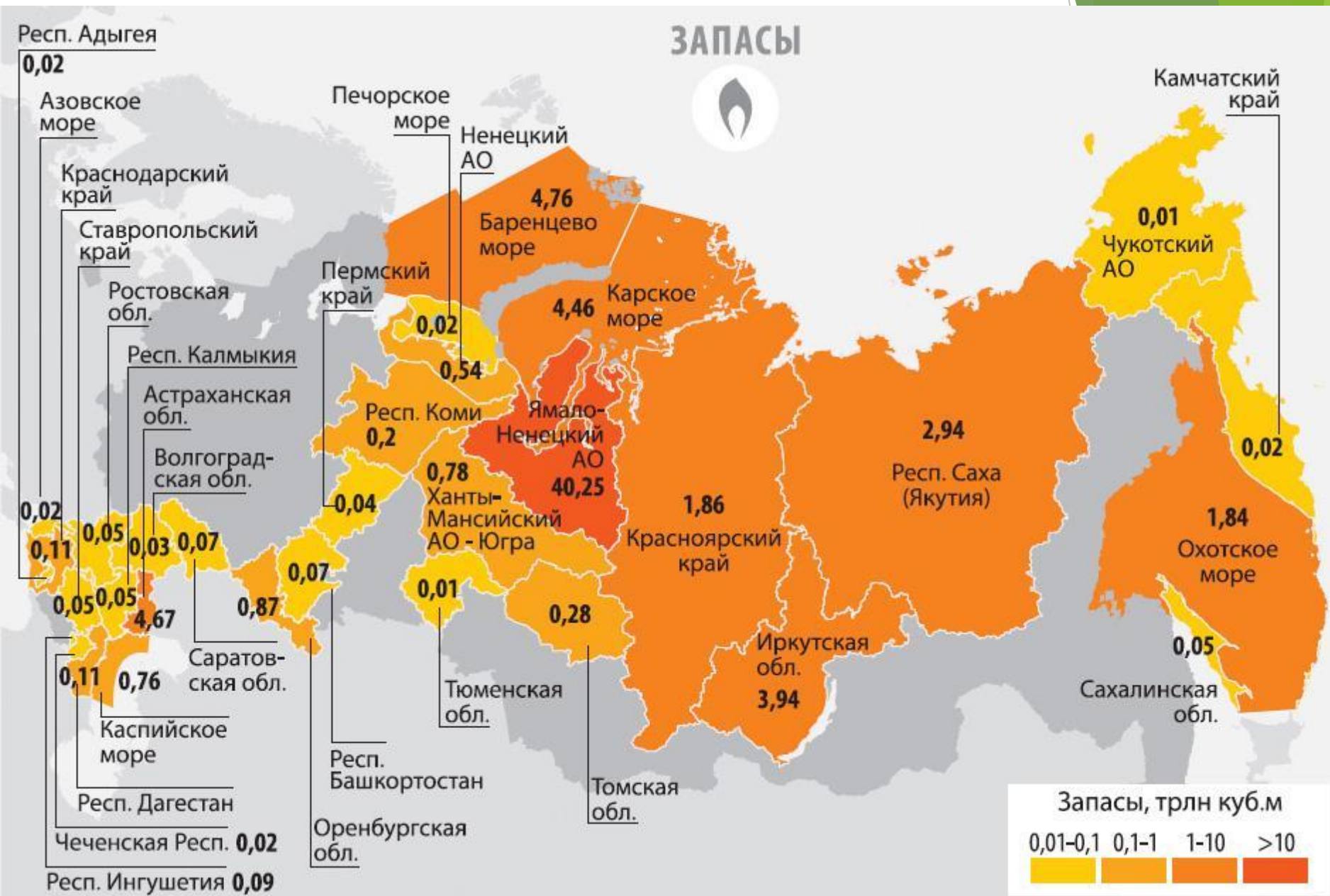


- Суммарный объем
- Добыча природного газа

Месторождения нефти в России

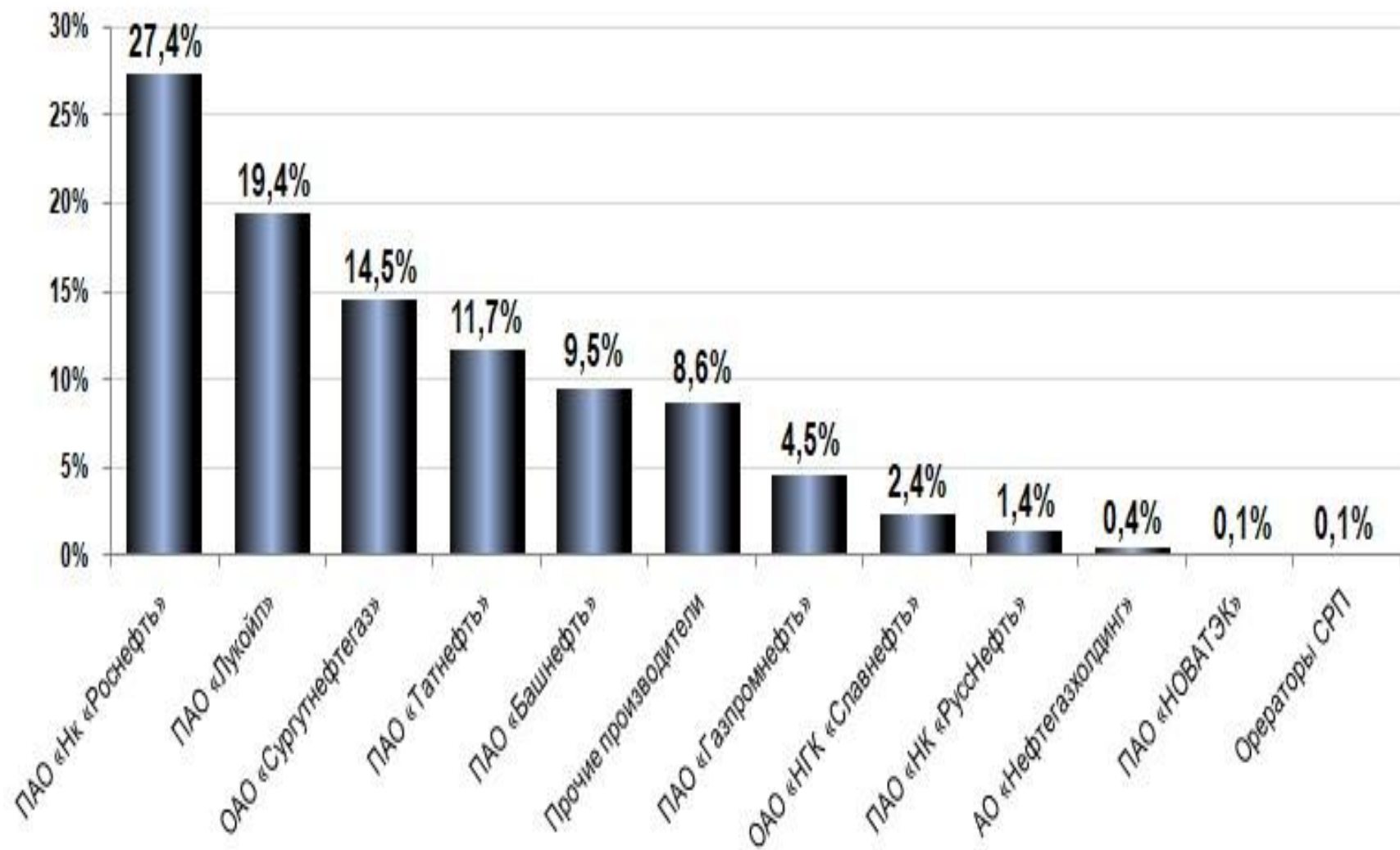
- ▶ **Западно-сибирская нефтегазаносная провинция** -
Самотлорское, Сургутское, Шаимское, Усть-Балыкское, Стрежеево,
Мамонтовское, Русское
- ▶ **Волго-Уральская провинция** - Ромашкинское, Ишимбаевское,
Туймазинское, Мухановское, Мишкинское, Боткинское, Шкаповское,
Бавлинское, Елабужское, Бугурусланское, Павловское
- ▶ **Тимано-Печерская провинция** - Западно-Тэбукское,
Ухтинское, Усинское, Пашнинское
- ▶ **Северо-Кавказкая провинция** - Грозный, Гудермес,
Хадыженск, Ахтырка
- ▶ **Сахалин**

Запасы газа в России



Переработка нефти в России

Контролирующий агент	Число предприятий	Мощность, млн т/год
Роснефть	9	77.5
Лукойл	4	45.6
Башнефть	3	26.2
Сургутнефтегаз	1	22
Газпром нефть	2	31.7
Газпром	3	16.4
Славнефть	1	13.5
ТАИФ	1	8
Татнефть	1	8
РуссНефть	2	8.8
НК Альянс	1	4.4
Прочие	6	22



Переработка нефти в России

Реестр НПЗ России, включая строящиеся и проектируемые, ведётся Министерством энергетики РФ.

По состоянию на 24 мая 2018 года в нём было указано 84 НПЗ.

Из них введёнными в эксплуатацию считаются 38, вместе со строящимися и реконструируемыми – 46.

Нефтеперерабатывающая промышленность России

Карта российской нефтепереработки



История происхождения нефти

Существует две гипотезы

Биогенное происхождение

- Производная от растений и животных

Неорганическое образование

- Образовалась в земных глубинах и по трещинам поднимавшееся вверх и напитавшее пористые пласты

История происхождения нефти

В **1876** концепцию неорганической гипотезы предложил **Д.И. Менделеев**.

Гипотезу об органическом генезисе нефти предложил в **1757г.** **М.В. Ломоносов**.

В **1888** немецкий химик **К.Энглер** из рыбьего жира при температуре $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 1 МПа получил смесь углеводородов. В тот же период были получены углеводороды из растительных масел.

Из чего состоит нефть?

Нефть представляет собой подвижную маслянистую горючую жидкость легче воды от светло-коричневого до черного цвета со специфическим запахом.

Нефть — сложная многокомпонентная взаиморастворимая смесь газообразных, жидких и твердых углеводородов различного химического строения с числом углеродных атомов до 100 и более с примесью гетероорганических соединений серы, азота, кислорода и некоторых металлов.

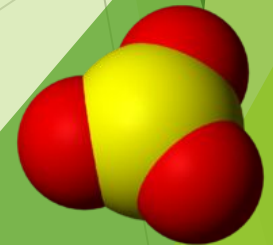
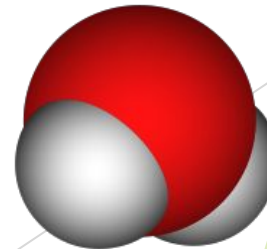
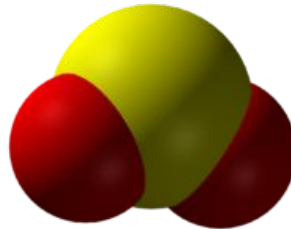
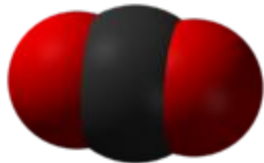
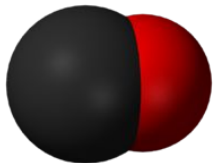
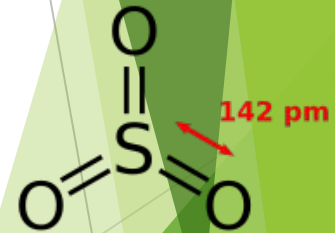
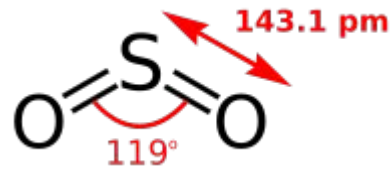
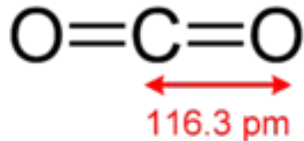
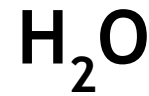
Нефть как сырье нефтепереработки

► **Различия по химическим свойствам нефтей обуславливаются:**

- 1) геологическими и биохимическими условиями нефтеобразования;
- 2) возрастом нефти;
- 3) термобарическими условиями в пласте, глубиной залегания пласта;
- 4) воздействием на нефть микроорганизмов и др. факторов.

Нефть как сырье нефтепереработки

В продуктах сгорания нефти обнаружены:



Нефть как сырье нефтепереработки

- ▶ В золе обнаружены следующие металлы:
 - Ванадий - V,
 - Натрий - Na,
 - Никель - Ni,
 - Калий - K,
 - Кремний - Si,
 - Кальций - Ca и др.

Элементный состав нефти

- ▶ Углерод 82-87 %
 - ▶ Водород 12-16,2 %
 - ▶ Кислород 0,04-0,35 %, редко до 0,7 %
 - ▶ Азот до 1,0 %
 - ▶ Сера до 5 и редко до 10 %
- ▶ В нефтях обнаружены в небольших количествах очень многие элементы, в т. ч. металлы (Ca, Mg, Fe, Al, Si, V, Ni, Na и др.).

Групповой углеводородный состав нефтей

- ▶ Важный показатель качества
- ▶ Определяет выбор метода переработки, ассортимент и эксплуатационные свойства получаемых нефтепродуктов
- ▶ В исходных (нативных) нефтях содержатся в различных соотношениях все классы углеводородов (кроме алкенов):
 - алканы,
 - цикланы,
 - арены,
 - гетероатомные соединения.

Групповой состав нефти

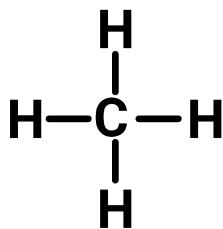


Алканы (C_nH_{2n+2}) (парафиновые углеводороды)

Углеводороды с открытой цепью состоят из атомов углерода и водорода.

Алканы присутствуют во всех видах нефти и являются одной из основных ее частей.

Самый простой представитель - **метан**



-структурная
формула

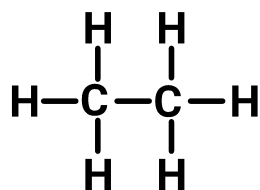
CH_4 - молекулярная
формула

Алканы (C_nH_{2n+2}) (парафиновые углеводороды)

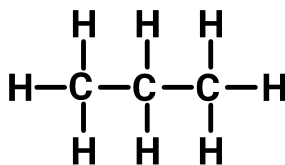
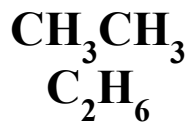
Общая формула C_nH_{2n+2} . Каждый следующей член отличается на группу $-CH_2-$. Все вместе эти углеводороды составляют *гомологический ряд*:

Метан	CH_4	-162
Этан	C_2H_6	-89
Пропан	C_3H_8	-42
Бутан	C_4H_{10}	-0,5
Пентан	C_5H_{12}	36
Гексан	C_6H_{14}	68
Гептан	C_7H_{16}	98
Октан	C_8H_{18}	125
Нонан	C_9H_{20}	151
Декан	$C_{10}H_{22}$	174

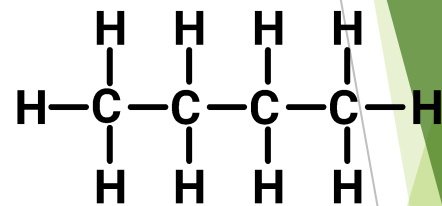
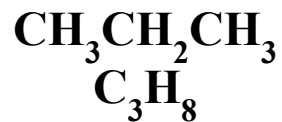
Алканы (C_nH_{2n+2}) (парафиновые углеводороды)



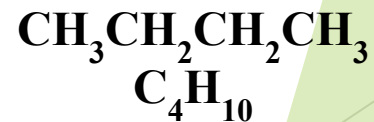
Этан



Пропан

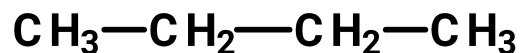


Бутан

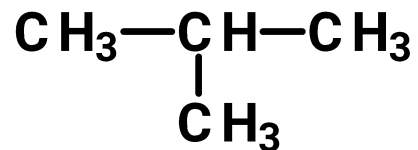


Алканы (C_nH_{2n+2}) (парафиновые углеводороды)

Соединение C_4H_{10} может иметь два строения:



нормальный бутан

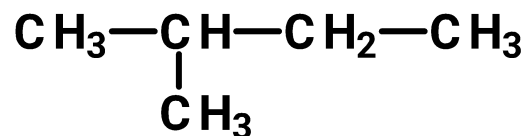


изобутан

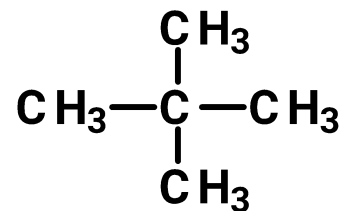
Изомеры – это вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав, но различное строение и, следовательно, разные свойства

Алканы (C_nH_{2n+2}) (парафиновые углеводороды)

У пентана может быть три изомера:



Изопентан
2-метилбутан



Неопентан
2,2-диметилпропан

Алканы (C_nH_{2n+2}) (парафиновые углеводороды)

- ▶ Парафиновые углеводороды
- ▶ C1-C4 - газообразные
- ▶ C5-C16 - жидкие - входят в состав бензинов, керосинов, дизельных топлив, масел
- ▶ C16 и выше - твердые (парафины, церезины)
- ▶ Общее содержание в нефтях 25-35 % мас.
- ▶ В некоторых парафинистых нефтях (типа Мангышлакской) - 40-50 %.
- ▶ С повышением молекулярной массы фракции нефти содержание в них алканов уменьшается

Алканы (C_nH_{2n+2}) (парафиновые углеводороды)

- ▶ Твердые нефтяные **парафины** ($C_{18}-C_{35}$) концентрируются в масляных фракциях. Молекулярная масса - 250-500. Представляют собой твердые алканы
- ▶ **Церезины** ($C_{36}-C_{55}$) концентрируются в гудронах. Молекулярная масса - 500-700. Представляют собой циклоалканы и арены с длинными алкильными цепями.

Алканы

▶ Парафиновые углеводороды

- Нормального строения - желательны для керосиновых и дизельных топлив, имеют большую теплоту сгорания, высокое цетановое число, хорошо воспламеняются
- Изомерного строения - желательны для бензинов, имеют высокие антидетонационные свойства, высокое октановое число
- Твердые парафиновые углеводороды - определяют температуру застывания топлив и масел

Олефины (непредельные углеводороды)

Алкены, олефины, непредельные углеводороды – углеводороды содержащие в молекуле одну двойную связь.

Общая формула $C_n H_{2n}$.

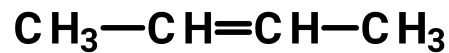
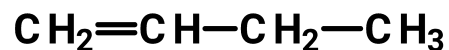
Название алкенов производится заменой окончания *-ан* в соответствующих алкенов на *-ен*



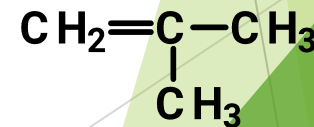
Этилен



Пропилен



Бутилены



Изобутилен

Олефины

(непредельные углеводороды)

- ▶ **Непредельные углеводороды** - в нефтях практически не встречаются
- ▶ Исключение - бакинские, галицийская, пенсильванская, эльзасская нефти
- ▶ Образуются в результате деструктивной переработки нефти
- ▶ Имеют высокую реакционную способность: полимеризуются, осмоляются, ухудшая качество нефтепродуктов, уменьшают срок службы и хранения нефтепродуктов
- ▶ Используются (ацетилен, этилен, пропилен, бутилен, бутадиен) в нефтехимическом синтезе

Олефины (непредельные углеводороды)

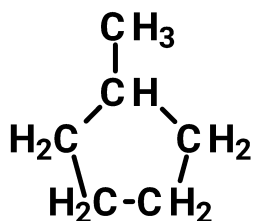
Все алкены (особенно диалкены) обладают повышенной реакционной способностью. Присутствие алкенов C5 и выше в нефтепродуктах ухудшают их эксплуатационные свойства.

В то же время алкены являются ценным сырьем для нефтехимического синтеза в производстве пластмасс, каучуков, СМС и т.п.

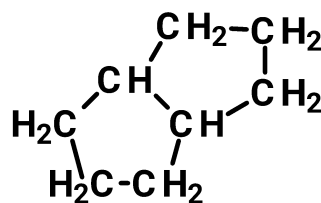
Циклоалканы (ц. C_nH_{2n}) (нафтеновые углеводороды)

Нафтеновые углеводороды (циклоалканы) имеют в своем скелете кольца с числом углеродных атомов три и выше.

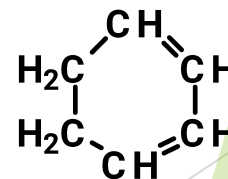
В.В. Марковников, изучая состав кавказской нефти, впервые обнаружил углеводороды с трех-, четырех- и пятичленными циклами и предложил их назвать *нефтенами*.



Метилциклопентан



Бициклооктан



1,3-циклогексадиен

Циклоалканы (ц. C_nH_{2n}) (нафтеновые углеводороды)

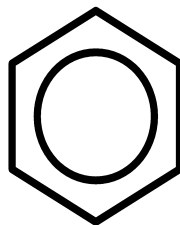
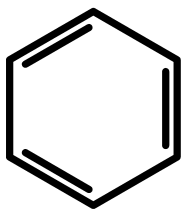
- ▶ **Нафтеновые углеводороды** – входят в состав всех фракций нефтей, кроме газов.
- ▶ В нефтях они содержатся от 25 до 80 % мас.
- ▶ Бензиновые и керосиновые фракции представлены в основном гомологами циклопентана и циклогексана, с короткими (C_1 - C_3) алкилзамещенными цикланами
- ▶ Высококипящие фракции содержат преимущественно полициклические гомологи цикланов
- ▶ Содержание цикланов растёт по мере утяжеления фракций
- ▶ В высококипящих масляных фракциях их содержание падает.

Циклоалканы

- ▶ **Нафтеновые углеводороды** - наиболее высококачественная составная часть моторных топлив (МТ) и смазочных масел
- ▶ **Моноциклические цикланы** придают МТ высокие эксплуатационные свойства.
- ▶ В составе смазочных масел обеспечивают малое изменение вязкости от температуры (т. е. высокий индекс вязкости).
- ▶ При одинаковом числе углеродных атомов цикланы по сравнению с алканами характеризуются большей плотностью и меньшей температурой застывания (*t_{заст}*)

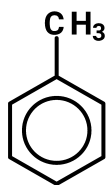
Арены (ароматические углеводороды)

В 1825 г химик Майкл Фарадей выделил бензол из светильного газа и установил его брутто-формулу:
 C_6H_6 .

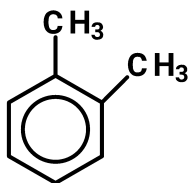


Ароматические углеводороды жидкости, с сильным характерным запахом, не растворимы в воде, хорошо растворимы в органических растворителях

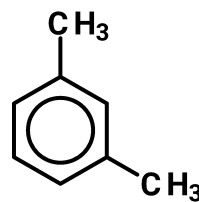
Арены (ароматические углеводороды)



толуол
метилбензол

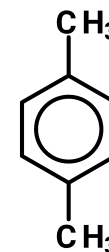


орто-ксилол

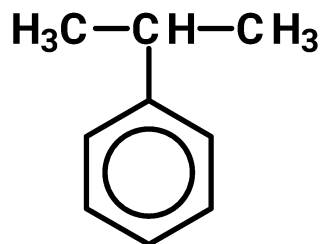


диметилбензолы

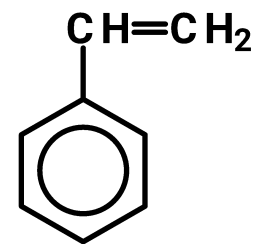
мета-ксилол



пара-ксилол

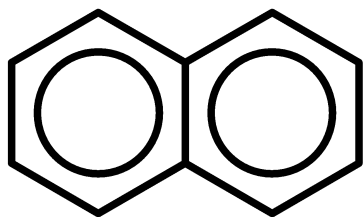


кумол
изопропилбензол

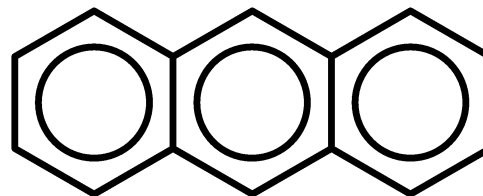


стирол
(винилбензол)

Ароматические соединения с коденсированными кольцами



нафталин



антрацен

Арены

(ароматические углеводороды)

- ▶ Ароматические углеводороды ($C_nH_{n+2-2K_a}$ (где K_a — число ареновых колец) - в нефтях 15-50 %
- ▶ Представлены гомологами бензола в бензиновых фракциях.
- ▶ Распределение по фракциям различно и зависит от степени ароматизированности нефти

Гетероатомные соединения

- ▶ Серо-, азот- и кислородсодержащие соединения
 - содержатся во всех нефтях
- ▶ *Являются нежелательными компонентами*, т.к.:
 - Резко ухудшают качество получаемых нефтепродуктов
 - Усложняют переработку (отравляют катализаторы, усиливают коррозию аппаратуры и т. д.)
 - Обуславливают необходимость применения гидрогенизационных процессов

Серосодержащие соединения

- ▶ **Сера** - наиболее распространенный гетероэлемент в нефтях и нефтепродуктах
- ▶ **Содержание в нефтях** - от сотых долей до 5 % мас., реже до 14 % мас.
- ▶ **Малосернистые нефти:** Озексуатская (0,1 %), Сураханская (Баку, 0,05 %), Доссорская (Эмба, 0,15 %), Бориславская (Украина, 0,24 %), Узеньская (Мангышлак, 0,25 %), Котур-Тепе (Туркмения, 0,27 %), Речицкая (Белоруссия, 0,32 %) и Сахалинская (0,33-0,5 %)
- ▶ **Высокосернистые нефти:** Урало-Поволжья и Сибири (в Арланской нефти до 3,0 % мас., в Усть-балыкской - 1,8 % мас.)
- ▶ **Распределение серы по фракциям** зависит от природы нефти и типа сернистых соединений
- ▶ **Содержание увеличивается** от низкокипящих к высококипящим фракциям и достигает *max* в остатке от ВП нефти - гудроне

Серосодержащие соединения

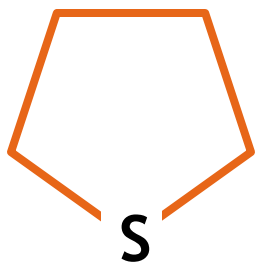
► Типы серосодержащих соединений:

- 1) элементная сера и сероводород - появляются в результате деструкции серосодержащих соединений
- 2) меркаптаны — тиолы, обладают, как и сероводород, кислотными свойствами и наибольшей коррозионной активностью
- 3) алифатические сульфиды (тиоэфиры) - нейтральны при низких температурах, но термически мало устойчивы и разлагаются при нагревании свыше 130-160 °С с образованием сероводорода и меркаптанов
- 4) моно- и полициклические сульфиды — термически наиболее устойчивы

Серосодержащие соединения

► Типы серосодержащих соединений:

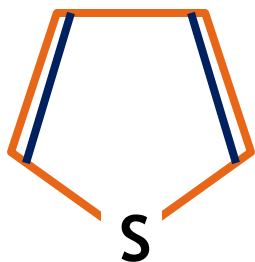
4) моно- и полициклические сульфиды:



Тиофан



Бензотифан



Тиофен



Бензотифен

Серосодержащие соединения

- ▶ Являются нежелательными в нефтях и нефтепродуктах
- ▶ Удаляются гидрогенизационными каталитическими процессами (ГО)
- ▶ Образующийся при ГО сероводород перерабатывают в элементную серу или серную кислоту
- ▶ В смазочных маслах желательно 0,5% сернистых соединений - улучшаются антикоррозионные свойства

Азотсодержащие соединения

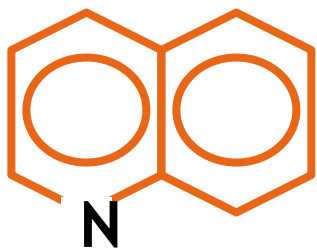
- ▶ **Азотсодержащие соединения** - содержатся в нефтях в небольших количествах до 1%. Большая их часть концентрируется в высококипящих фракциях и остатках перегонки нефти.
- ▶ Представлены гетероциклическими соединениями с атомом азота в одном (реже в двух) из колец
- ▶ С повышением t кипения нефтяных фракций увеличивается содержание нейтральных и уменьшается содержание основных азотистых соединений
- ▶ В процессах переработки нефти - снижают активность катализаторов, вызывают осмоление и потемнение нефтепродуктов

Азотсодержащие соединения

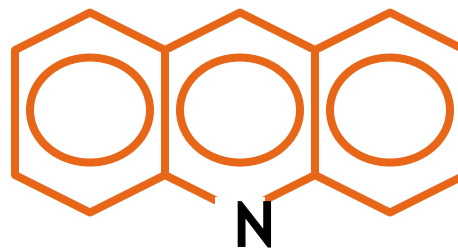
Азотистые основания (30-40 % от азотистых соединений):



Пиридин

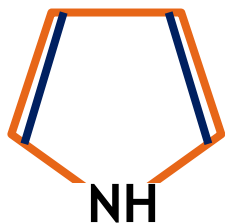


Хинолин



Акридин

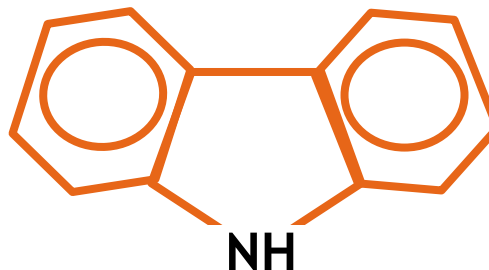
Нейтральные азотистые соединения (до 80 % от азотистых соединений):



Пиррол



Индол



Карбазол

Кислородсодержащие соединения

- ▶ Кислородсодержащие соединения в основном входит в состав САВ
- ▶ 10 % кислорода нефти приходится на долю кислых (нефтяных кислот и фенолов) и нейтральных (сложных эфиров, кетонов) кислородсодержащих соединений
- ▶ Из бензиновых фракций некоторых нефтей выделены: ацетон, метилэтил-, метилпропил-, метилизопропил-, метилбутил- и этил-изопропилкетоны и др. кетоны $RCOR'$

Кислородсодержащие соединения

- ▶ **Промышленное значение** имеют нафтеновые кислоты и их соли - нафтенаты, обладающие хорошими моющими свойствами
- ▶ **Натриевые и калиевые соли нафтеновых кислот** служат в качестве деэмульгаторов при обезвоживании нефти
- ▶ **Нафтенаты кальция и алюминия** являются загустителями консистентных смазок
- ▶ **Соли кальция и цинка** - диспергирующими присадками к моторным маслам
- ▶ **Соли меди** защищают древесину и текстиль от бактериального разложения

Смолисто-асфальтеновые вещества

- ▶ **Смолисто-асфальтеновые вещества (САВ)** - концентрируются в ТНО -мазутах, полугудронах, гудронах, битумах, крекинг-остатках и др.
- ▶ **Суммарное содержание САВ** в нефтях колеблется от долей процентов до 45 %
- ▶ **В ТНО** - до 70 % мас.
- ▶ **Наиболее богаты САВ** нефти нафтено-ароматического и ароматического типа: Казахстана, Средней Азии, Башкирии, Республики Коми и др.
- ▶ **Парафинистые нефти** - Марковская, Доссорская, Сураханская, Бибиэйбатская и др.- не содержат асфальтенов, содержание смол - менее 4 % мас.

Смолисто-асфальтеновые вещества



Смолисто-асфальтеновые вещества

- ▶ САВ представляют собой сложную многокомпонентную исключительно полидисперсную по ММ смесь высокомолекулярных углеводородов и гетеросоединений, включающих кроме С и Н, S, N, O и металлы, такие как V, Ni, Fe, Mo и т. д.
- ▶ **САВ отрицательно влияют** на качество моторных топлив, способствуют нагарообразованию, уменьшают полноту сгорания топлива
- ▶ **САВ в маслах** - ухудшают цвет, способствуют нагарообразованию, уменьшают смазочную способность
- ▶ **Ценный компонент** для битумов
- ▶ При каталитической переработке - повышают коксообразование на поверхности катализатора, способствуют быстрой дезактивации катализатора

Металлоорганические соединения

- ▶ **Металлоорганические соединения (МОС)** сосредоточены в гудроне
- ▶ Основная часть металлов (V, Ni, Fe, Cu, Zn и др.) связана со смолами и асфальтенами
- ▶ Нефтяные остатки, содержащие САВ и МОС - трудноперерабатываемое сырье для производства МТ
- ▶ **МОС необратимо отравляют катализаторы технологических процессов**, т.к. имеют повышенную коксуемость и высокое содержание металлов