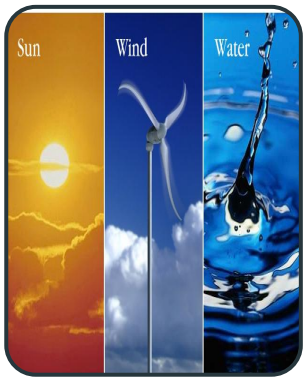
Основы переработки нефти и нефтепродуктов

Ст. преподаватель кафедры ХТП

Сусликов Антон Владимирович

Каб. л310

Природные энергоносители



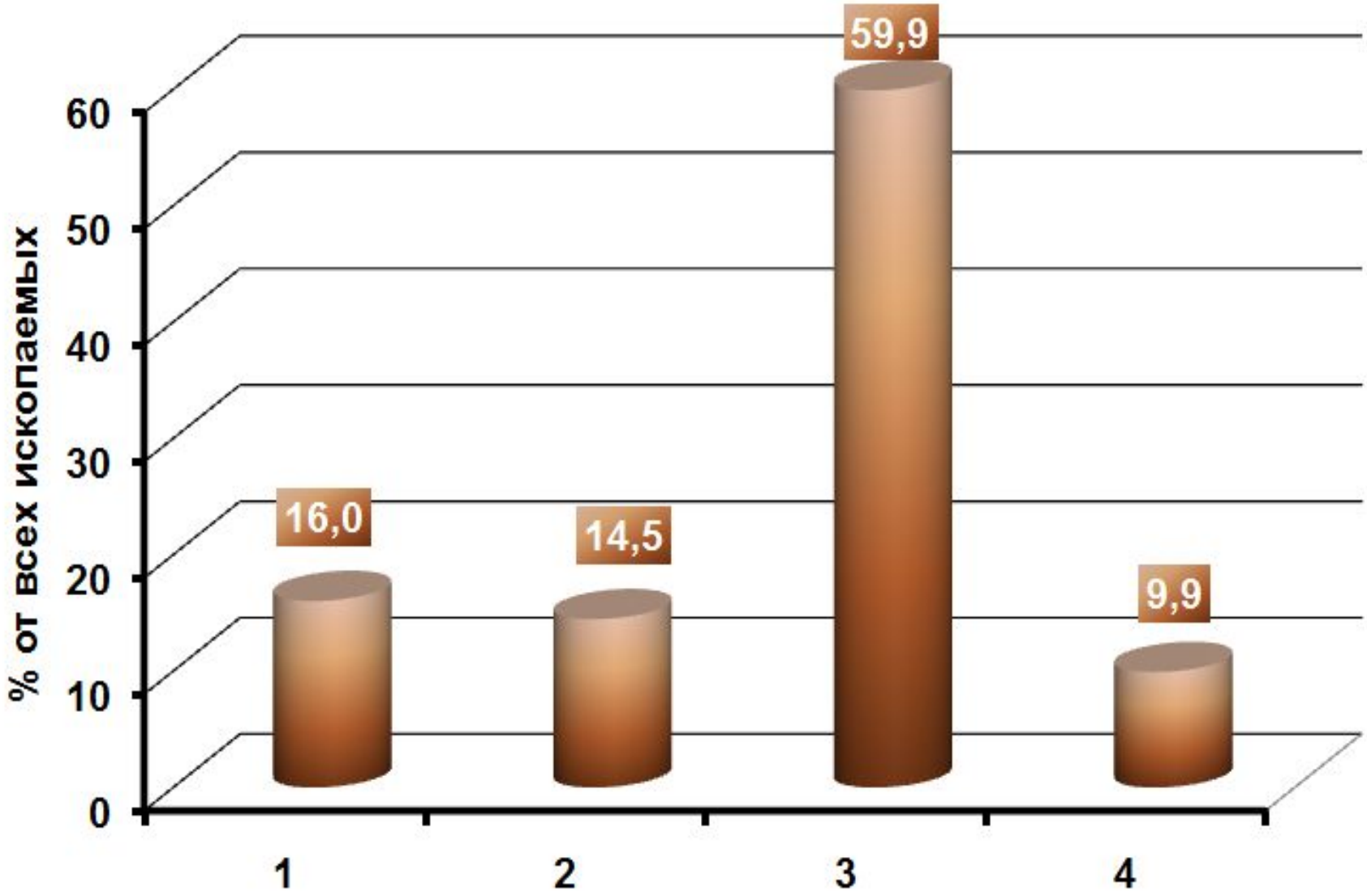
Возобновляемые источники энергии:

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)

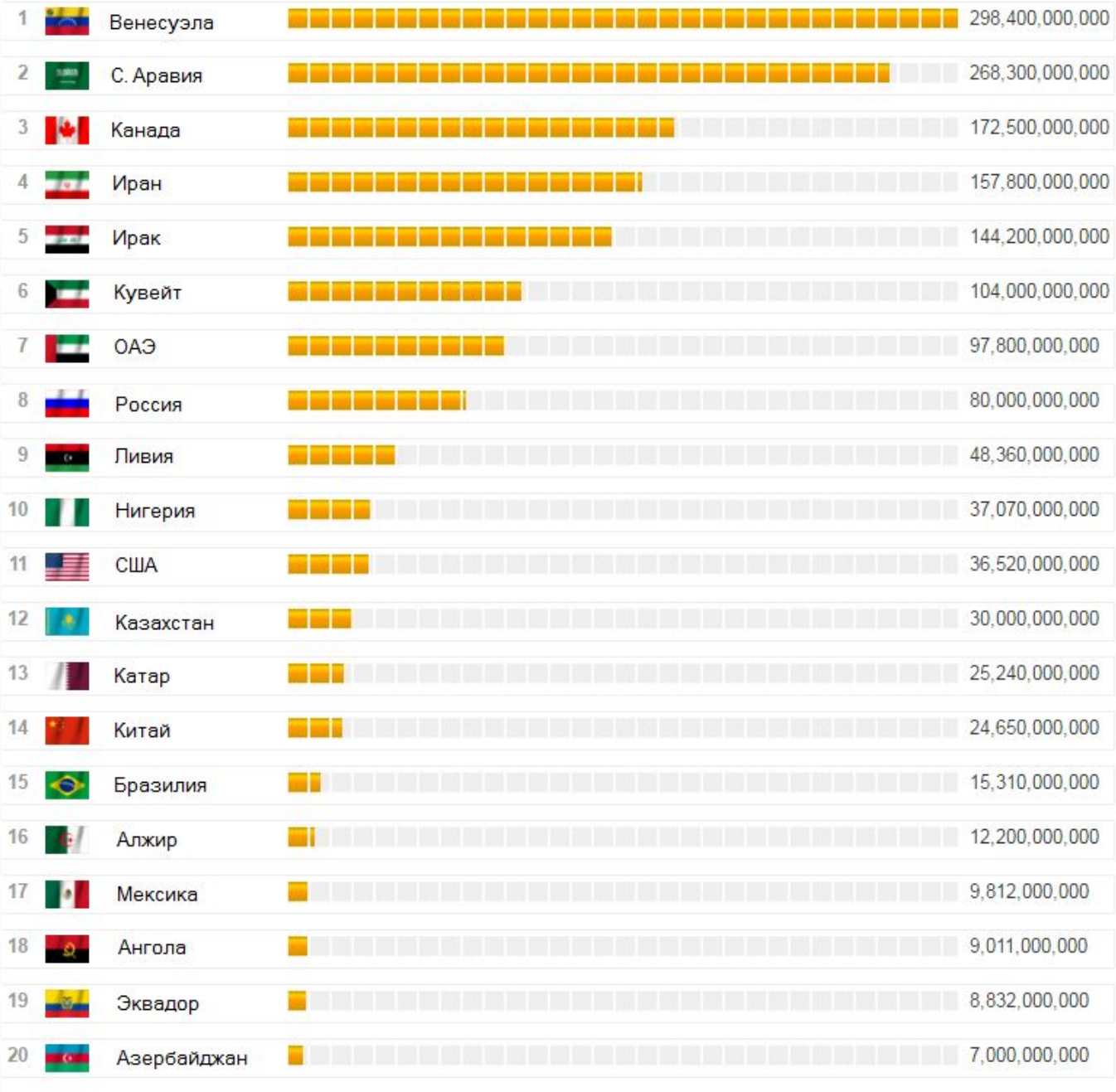
Мировые извлекаемые запасы газа

№	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

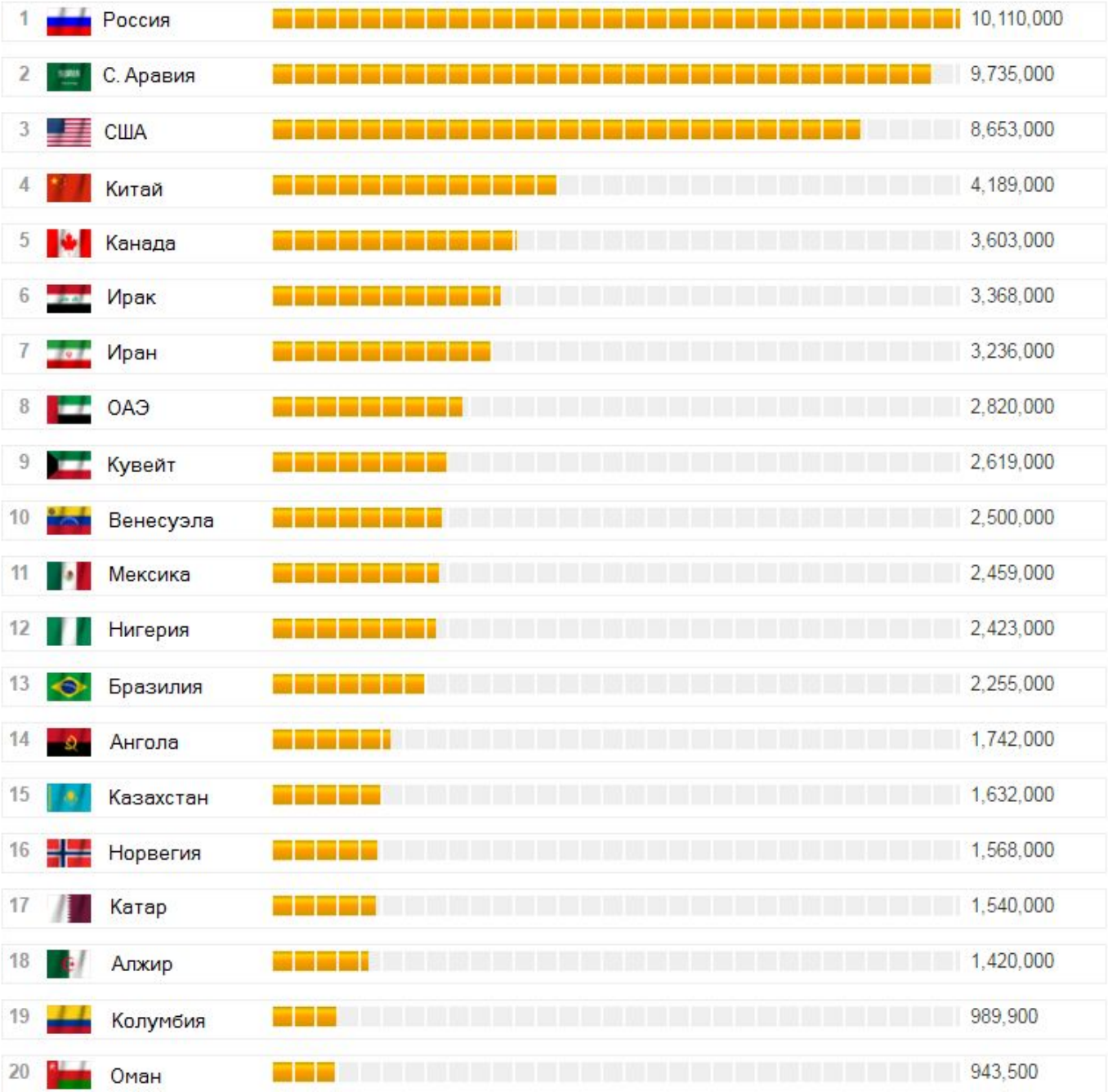
Мировые запасы угля

№	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%

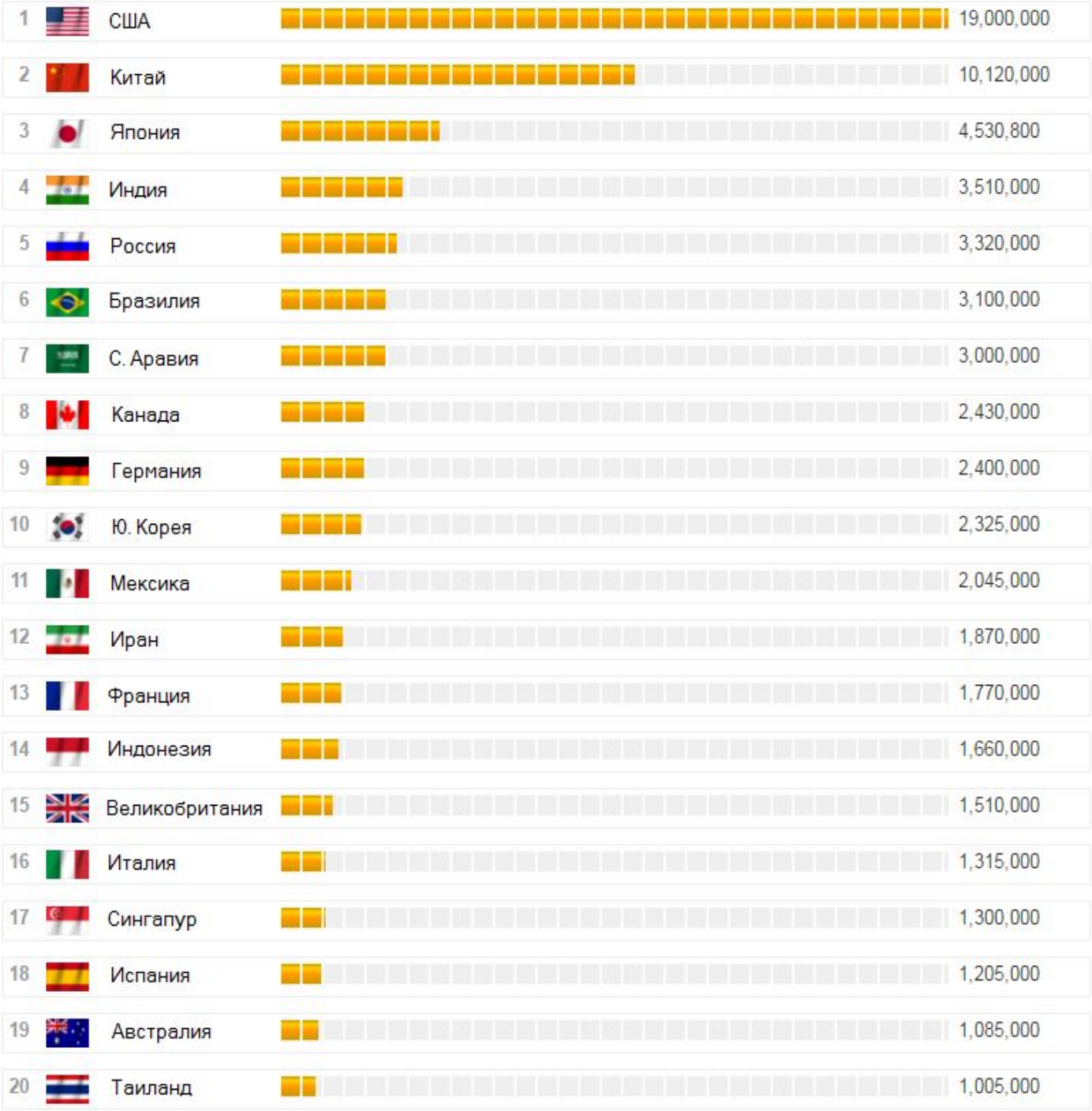
Нефть. Запасы. млн.бар

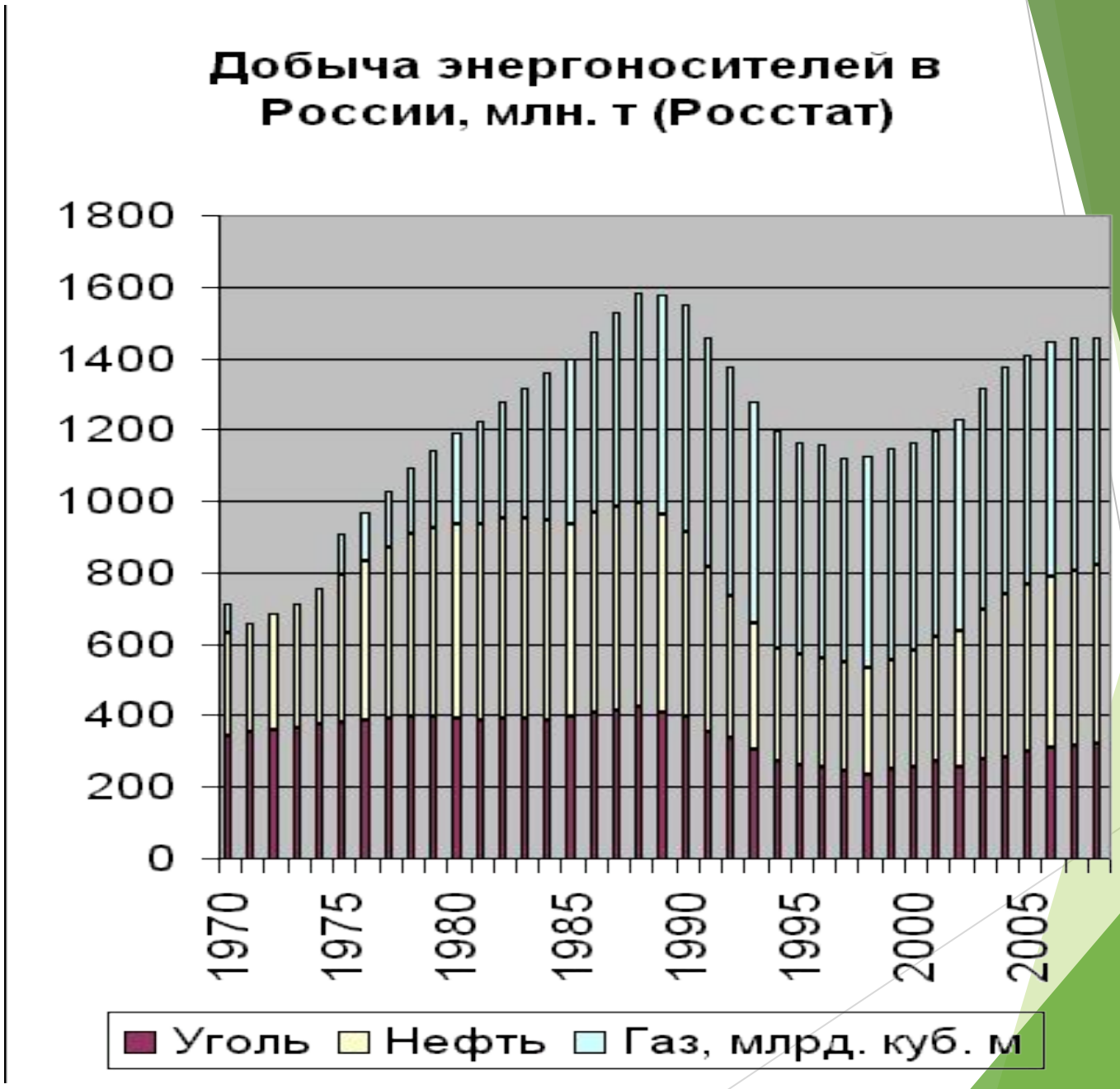


Нефть.
Переработка



Нефть. Потребле-ние




Добыча энергоносителей в России, млн. т (Росстат)
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
1970
1975
1980
1985
1990
1995
2000
2005
Уголь
Нефть
Газ, млрд. куб. м

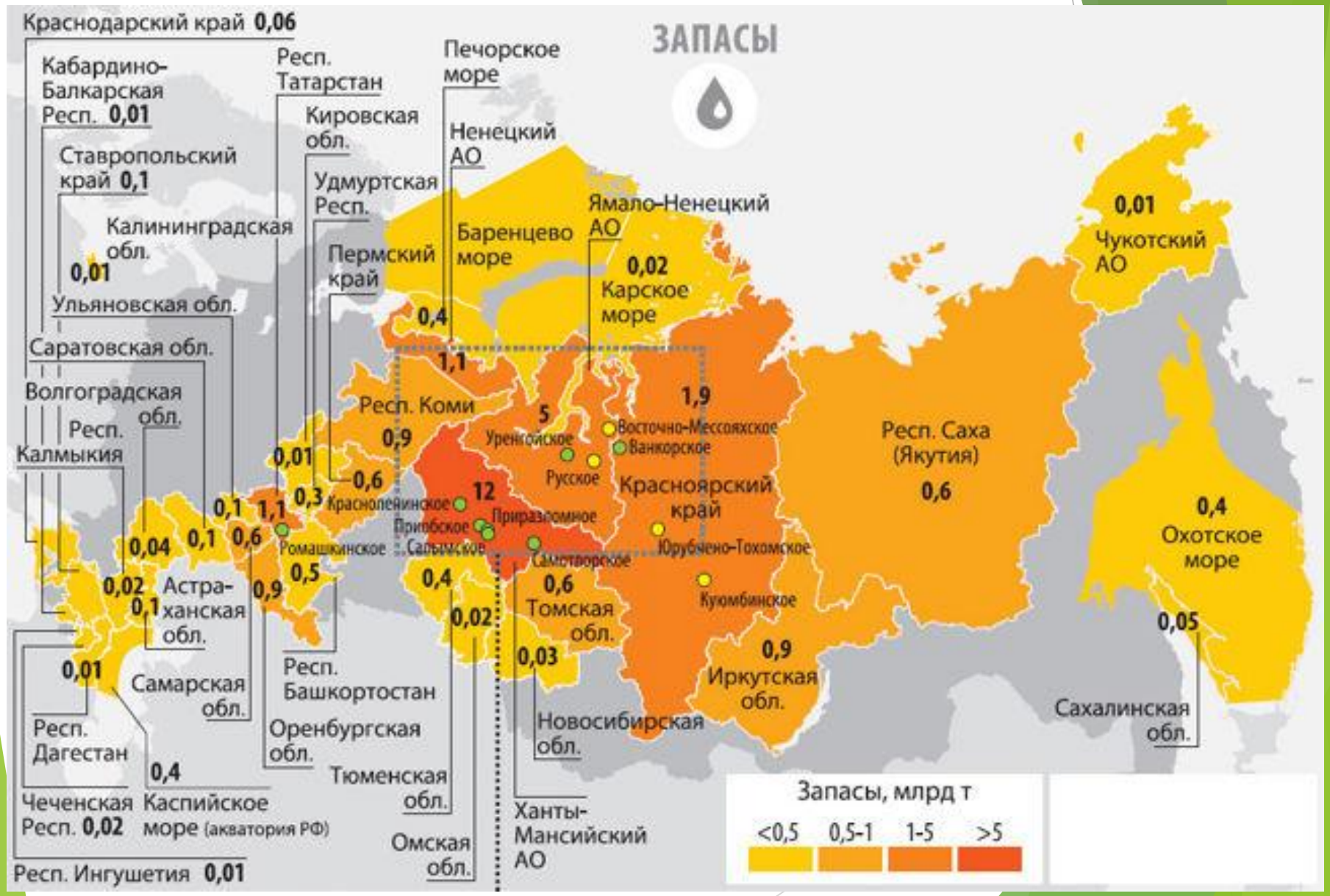
Добыча нефти с газовым конденсатом
млн тонн
580
560
540
520
500
480
460
440
488,0
494,0
504,9
509,4
516,8
522,9
525,0
533,2
548,6
546,5
555,7
2008
2009
2010
2011
2012
2013
2014
2015
2016
2017
2018
Источник: Росстат

- - Суммарный объем
- - Добыча природного газа

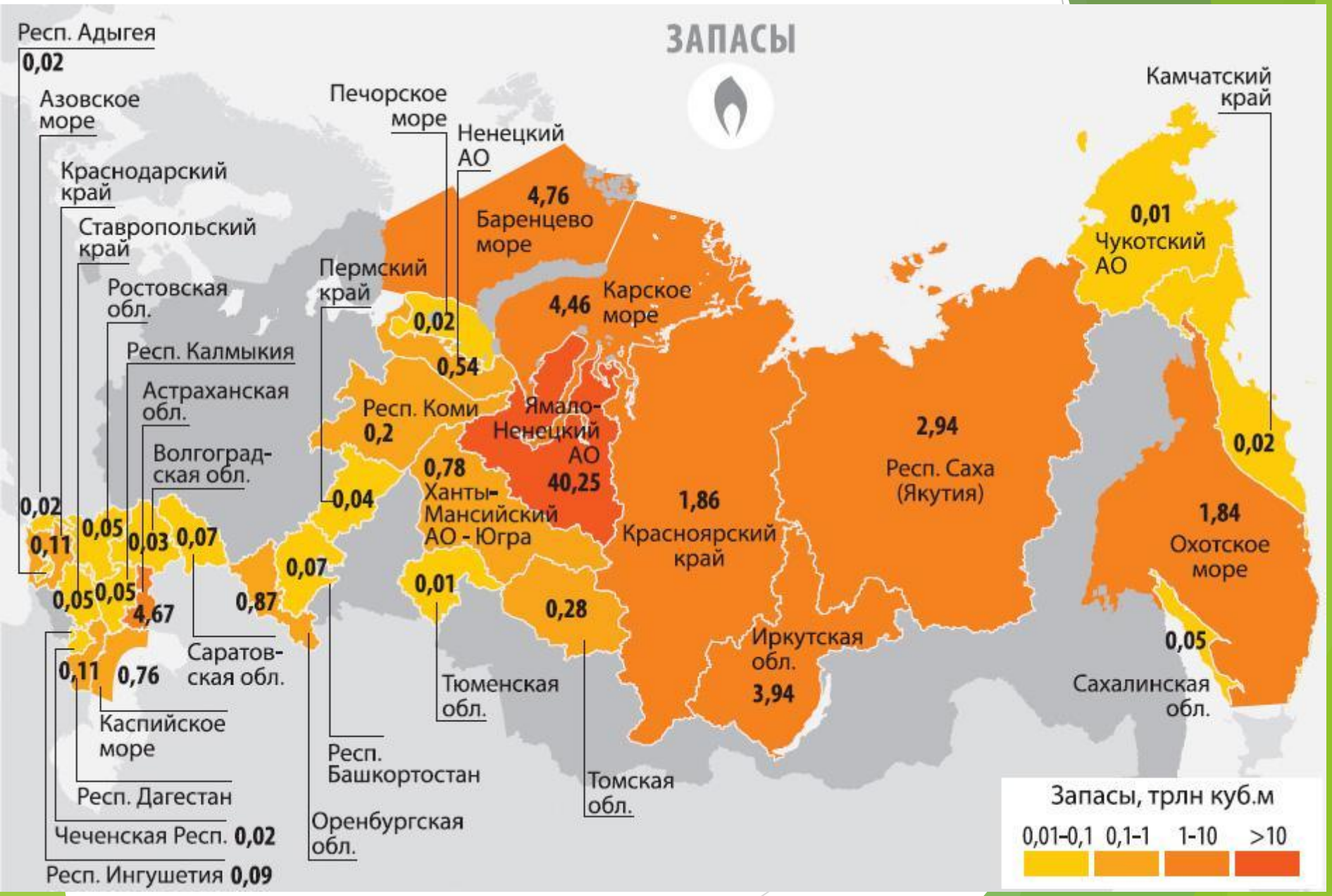
Месторождения нефти в России

- **Западно-сибирская нефтегазаносная провинция** – Самотлорское, Сургутское, Шаимское, Усть-Балыкское, Стрежевое, 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 нефти в России

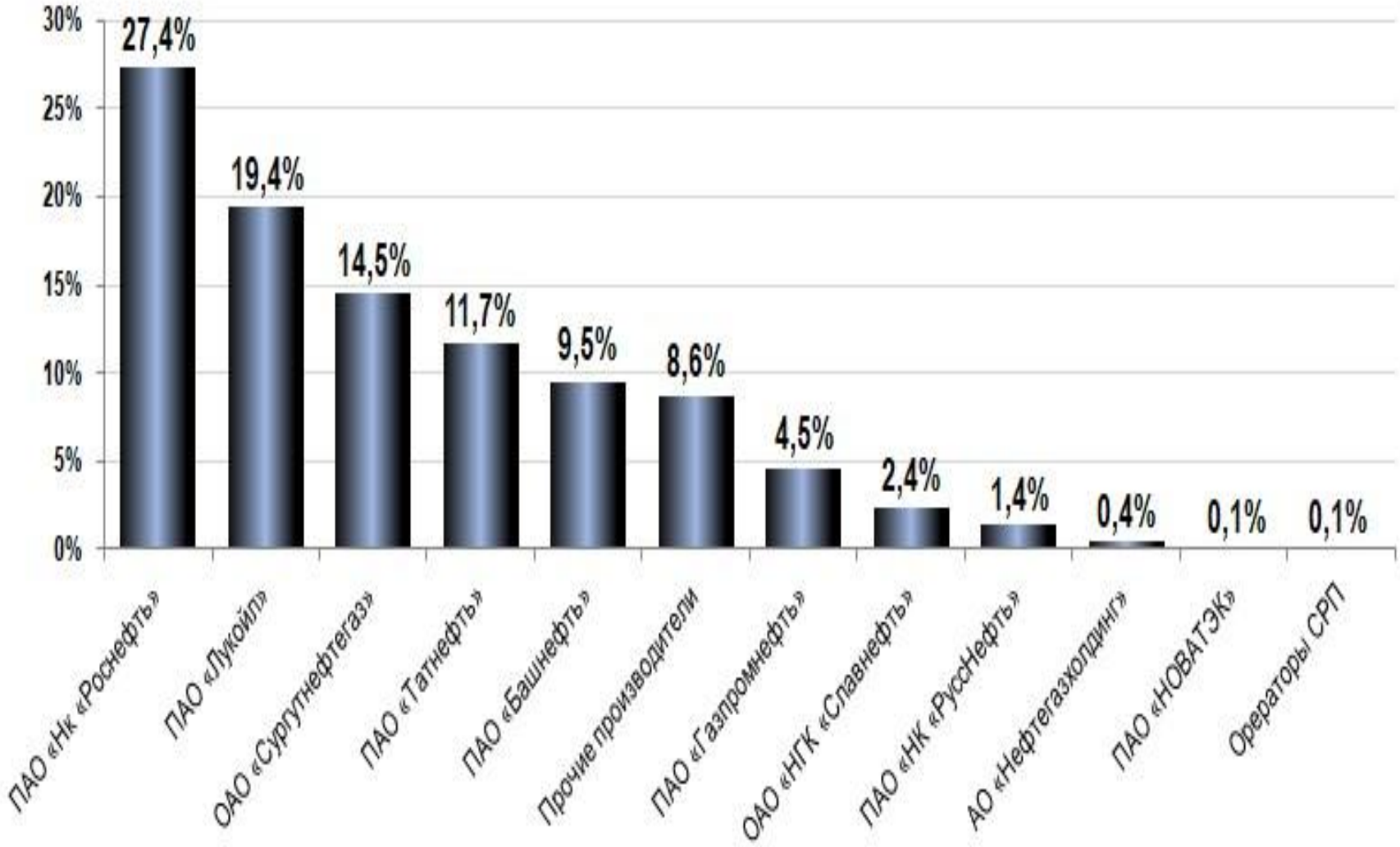


Запасы газа в России



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


30%
25%
20%
15%
10%
5%
0%
27,4%
19,4%
14,5%
11,7%
9,5%
8,6%
4,5%
2,4%
1,4%
0,4%
0,1%
0,1%
ПАО «Нк «Роснефть»
ПАО «Лукойл»
ОАО «Сургутнефтегаз»
ПАО «Татнефть»
ПАО «Башнефть»
Прочие производители
ПАО «Газпромнефть»
ОАО «НГК «Славнефть»
ПАО «НК «РуссНефть»
АО «Нефтегазхолдинг»
ПАО «НОВАТЭК»
Операторы СРП

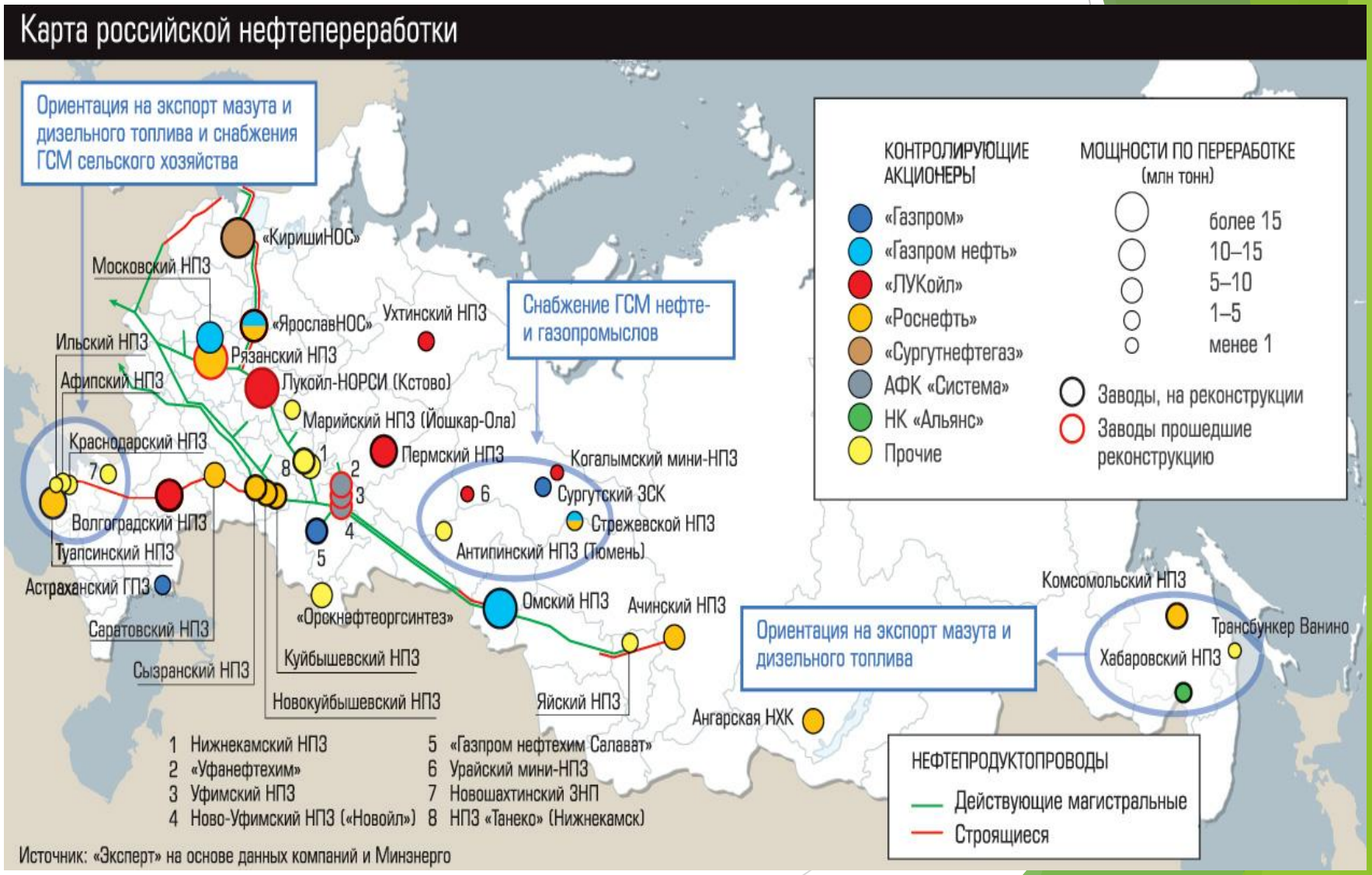
Переработка нефти в России

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



История происхождения нефти

Существует две гипотезы

Биогенное происхождение

- Производная от растений и животных

Неорганическое образование

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

История происхождения нефти

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

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

В **1888** Немецкий химик **К.Энглер** из рыбьего жира при температуре 420 ºС 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

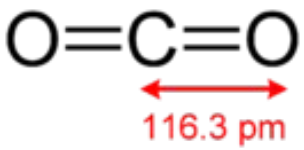
- **Различия по химическим свойствам нефтей обусловливаются:**

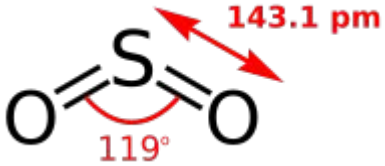
1) геологическими и биохимическими условиями нефтеобразования;
2) возрастом нефти;
3) термобарическими условиями в пласте, глубиной залегания пласта;
4) воздействием на нефть микроорганизмов и др. факторов.

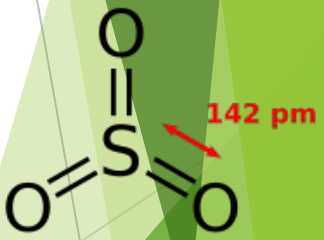
Нефть как сырье нефтепереработки

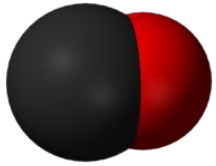
В продуктах сгорания нефти обнаружены:

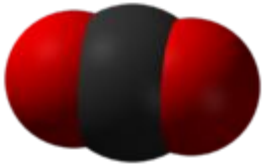
CO CO_2 SO_2 H_2O SO_3

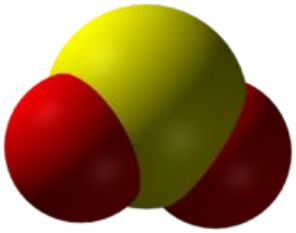


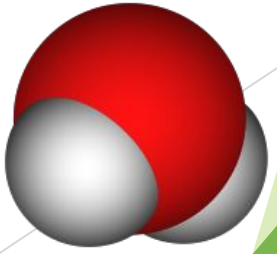


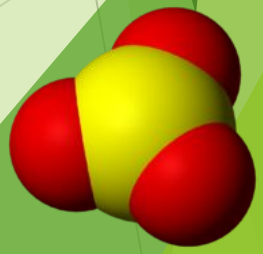












Нефть как сырье нефтепереработки

- 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

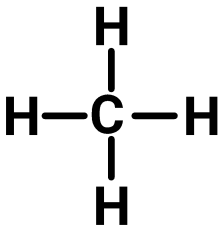
- Групповой состав нефти
  - Углеводороды
    - Парафиновые
    - Нафтеновые
    - Ароматические
  - Гетероатомные соединения
    - Серосодержащие
    - Кислородсодержащие
    - Азотсодержащие
    - САВ
    - Металлсодержащие

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

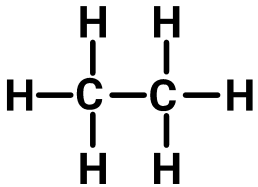
CH_4 - молекулярная формула

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***:

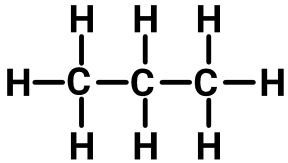
Метан	**CH_4**	**-162**
Этан	**C_2H_6**	**-89**
Пропан	**C_3H8**	**-42**
Бутан	**C_4H_{10}**	**-0,5**
Пентан	**C_5H_{12}**	**36**
Гексан	**C_6H_{14}**	**68**
Гептан	**C_7H_{16}**	**98**
Октан	**C_8H_{18}**	**125**
Нонан	**C_9H_{20}**	**151**
Декан	**$C_{10}H_{22}$**	**174**

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



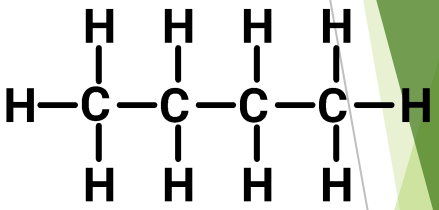
Этан

CH_3CH_3
C_2H_6



Пропан

$CH_3CH_2CH_3$
C_3H_8

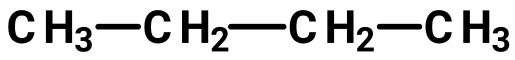


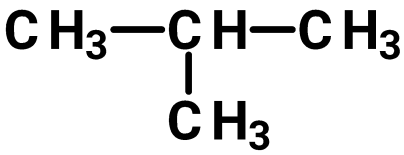
Бутан

$CH_3CH_2CH_2CH_3$
C_4H_{10}

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:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$$

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_3$$

Изопентан
2-метилбутан

$$CH_3—\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}—CH_3$$

Неопентан
2,2-диметилпропан

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

- **Парафиновые углеводороды**
- **С1-С4 – газообразные**
- **С5-С16 – жидкие** – входят в состав бензинов, керосинов, дизельных топлив, масел
- **С16 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

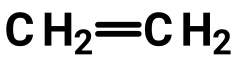
- **Твердые парафиновые углеводороды** - определяют температуру застывания топлив и масел

Олефины
(непредельные углеводороды)

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

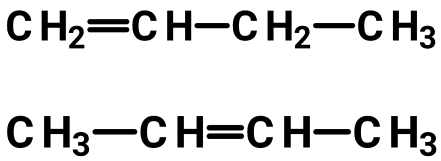
Общая формула C_nH_{2n}.

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

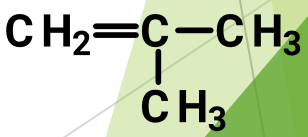


Этилен

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 хранение нефтепродуктов
- **Используются** (ацетилен, этилен, пропилен, бутилен, бутадиен) в нефтехимическом синтезе

Олефины
(непредельные углеводороды)

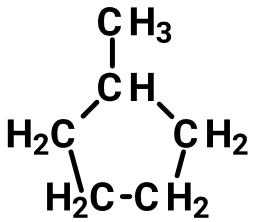
Все алкены (особенно диалкены) обладают повышенной реакционной способностью. Присутствие алкенов С5 и выше в нефтепродуктах ухудшают их эксплуатационные свойства.

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

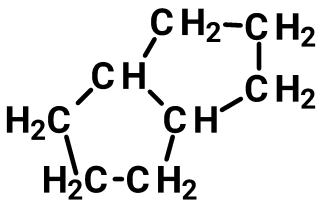
Циклоалканы (ц. C_nH_{2n})
(нафтеновые углеводороды)

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

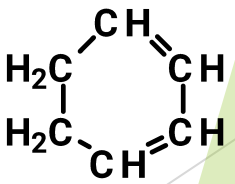
В.В. Марковников, изучая состав кавказской нефти, впервые обнаружил углеводороды с трех-, четырех- и пятичленными циклами и предложил их назвать ***нефтенами***.



Метилциклопентан



Бициклооктан



1,3-циклогексадиен

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

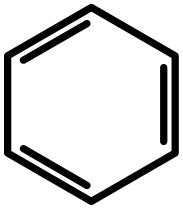
- **Нафтеновые углеводороды** – входят в состав всех фракций нефтей, кроме газов.
- **В нефтях они содержатся от 25 до 80 % мас.**
- **Бензиновые и керосиновые фракции** представлены в основном гомологами циклопентана и циклогексана, с короткими (C_1-C_3) алкилзамещенными цикланами
- **Высококипящие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

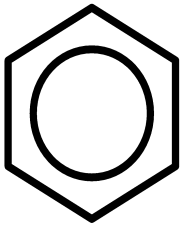
Циклоалканы

- **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 (*tзаст)*

Арены
(ароматические углеводороды)

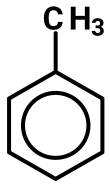
В 1825 г химик Майкл Фарадей выделил бензол из светильного газа и установил его брутто-формулу: C_6H_6.



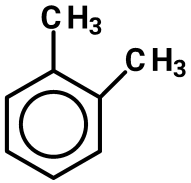


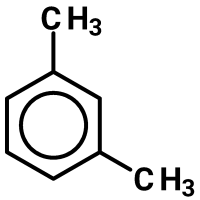
Ароматические углеводороды жидкости, с сильным характерным запахом, не растворимы в воде, хорошо растворимы в органических растворителях

Арены
(ароматические углеводороды)



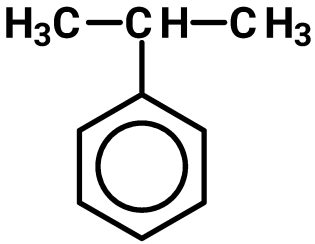
толуол
метилбензол



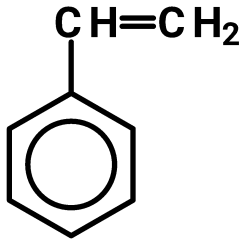


диметилбензолы

***орто*-ксилол** ***мета*-ксилол** ***пара*-ксилол**

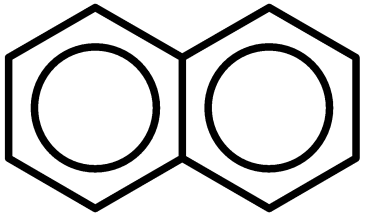


кумол
изопропилбензол

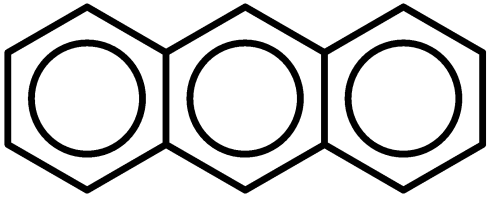


стирол
(винилбензол)

Ароматические соединения с коденсированными кольцами



нафталин



антрацен

Арены
(ароматические углеводороды)

- **Ароматические углеводороды** (**$C_nH_{n+2-2Ка}$** (где Ка – 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.)
- Обусловливают 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

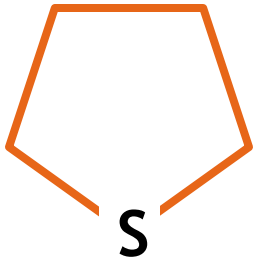
- **Типы серосодержащих соединений**:

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

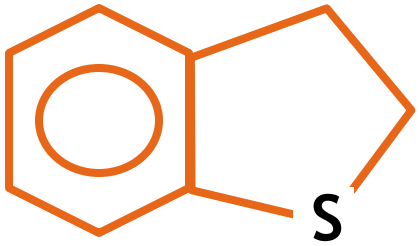
Серосодержащие соединения

- **Типы серосодержащих соединений**:

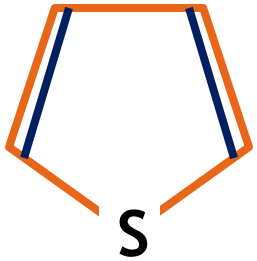
4) **моно- и полициклические сульфиды:**



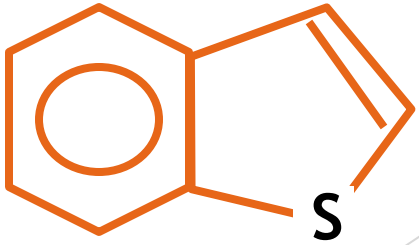
Тиофан



Бензотифан



Тиофен



Бензотифен

Серосодержащие соединения

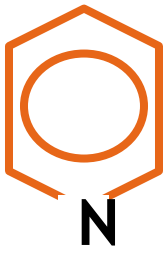
- **Являются <u>нежелательными</u>** в нефтях и нефтепродуктах
- **Удаляются** гидрогенизационными каталитическими процессами (ГО)
- Образующийся при ГО сероводород перерабатывают в элементную серу или серную кислоту
- **В смазочных маслах желательно** 0,5% сернистых соединений – улучшаются антикоррозионные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

Азотсодержащие соединения

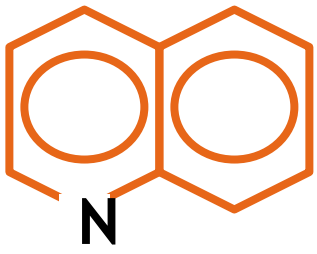
- **Азотсодержащие соединения** - содержатся в нефтях в небольших количествах до 1%. Большая их часть концентрируется в высококипящих фракциях и остатках перегонки нефти.
- **Представлены** гетероциклическими соединениями с атомом азота в одном (реже в двух) из колец
- **С повышением *t* кипения нефтяных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

Азотсодержащие соединения

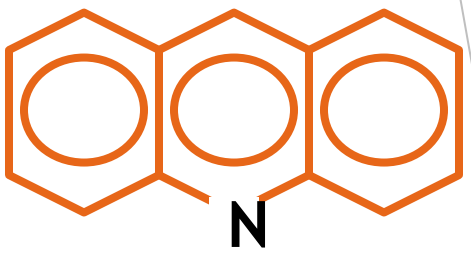
Азотистые основания (30-40 % от азотистых соединений):



Пиридин

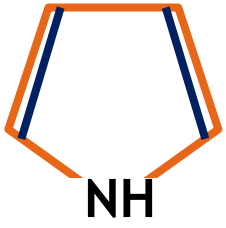


Хинолин

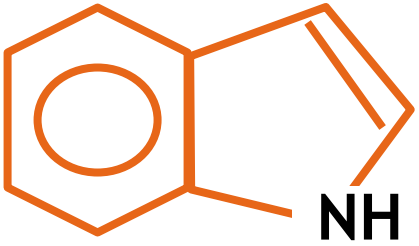


Акридин

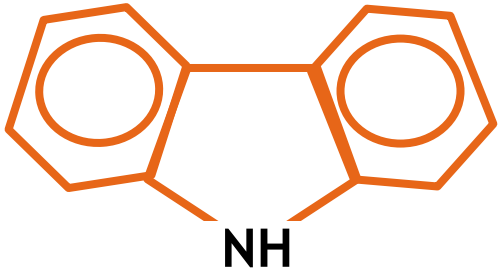
Нейтральные азотистые соединения (до 80 % от азотистых соединений):



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

САВ

- Смолы
- Асфальтены
- Асфальтеновые кислоты
- Карбены
- Карбоиды

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 – труднопереработываемое сырье для производства МТ
- ***МОС необратимо отравляют катализаторы технологических процессов***, т.к. имеют повышенную коксуемость и высокое содержание металлов