

Нефть. Переработка нефти



Свойства нефти

- Нефть — жидкость от светло-коричневого (почти бесцветная) до тёмно-бурого (почти чёрного) цвета (бывают образцы даже изумрудно-зелёной нефти). Плотность 0,65—1,05 (обычно 0,82—0,95) г/см³; нефть, плотность которой ниже 0,83, называется **лёгкой**, 0,831—0,860—**средней**, выше 0,860—**тяжёлой**.

Свойства нефти

- Температура кристаллизации от -60 до $+30$ °С.
- Зависит преимущественно от содержания парафина (чем больше, тем температура кристаллизации выше) и лёгких фракций (чем их больше, тем эта температура ниже).
- ? Какая технологически целесообразнее

Свойства нефти

- **Вязкость** определяется фракционным составом нефти и её температурой (чем она выше и больше количество лёгких фракций, тем ниже вязкость), а также содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (чем их больше, тем вязкость выше)

Свойства нефти

- Нефть — легковоспламеняющаяся жидкость; температура вспышки от -35 до $+121$ °С (зависит от фракционного состава и содержания в ней растворённых газов).
- Растворима в органических растворителях, в обычных условиях нерастворима в воде.
- Может образовывать с водой стойкие эмульсии. В технологии для отделения от нефти воды и растворённой в ней соли проводят обезвоживание и обессоливание.

Происхождение

Версия:

- Образуется из органических остатков умерших организмов, оседающих на морском и речном дне. С течением времени вода и ил предохраняли вещество от разложения, и по мере накопления новых слоев давление на залегающие пласты усиливалось, что в совокупности с температурными и химическими условиями обуславливало образование нефти и природного газа.

История использования

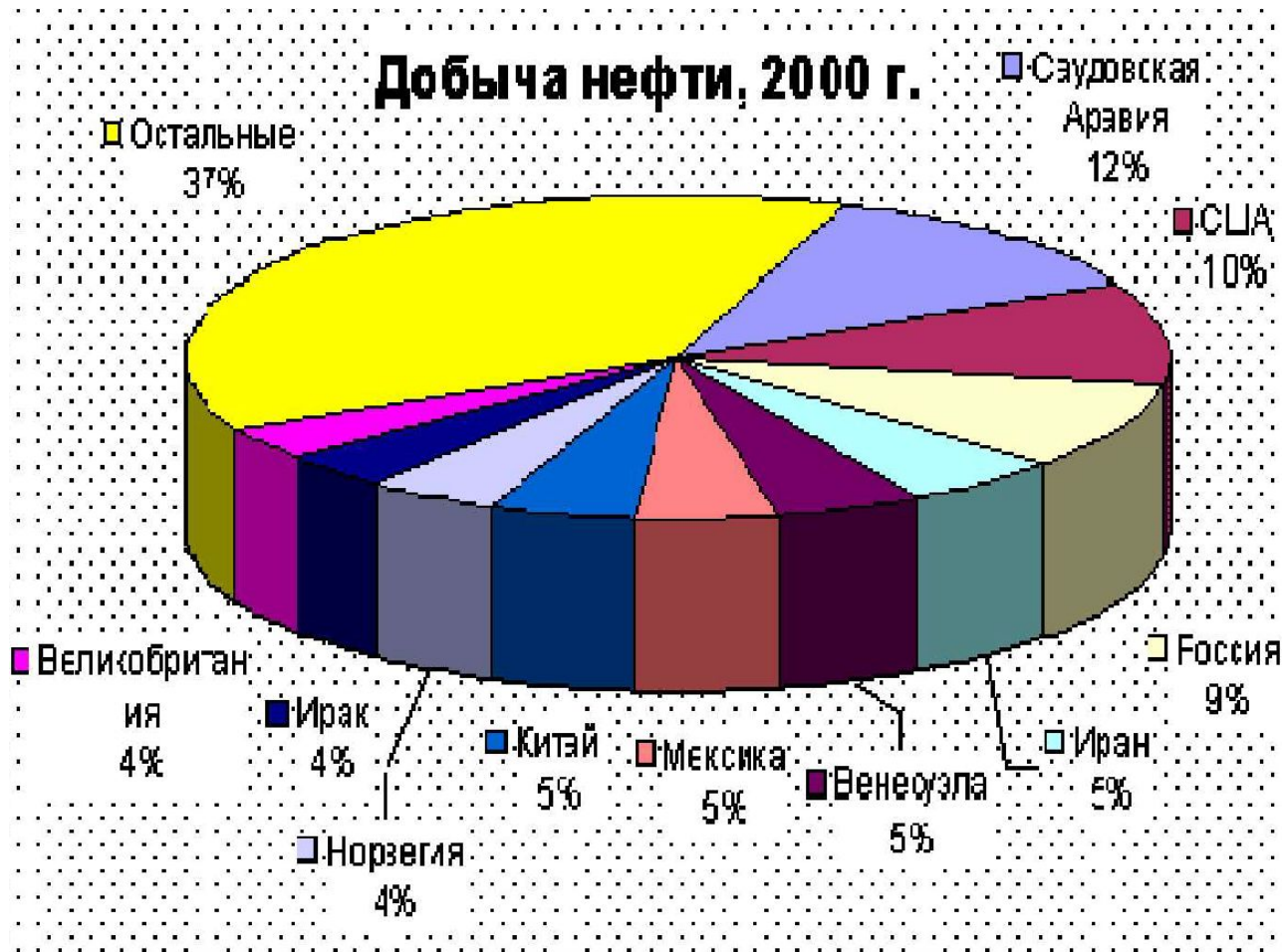
- Начало использования нефти относится к периоду 3000 лет до н.э., когда египтяне применяли ее в строительстве, для освещения и отопления жилища.
- Первая нефтяная скважина пробурена в 1859 г в Пенсильвании предпринимателями под руководством Эдвина Дрейка.
- Более тяжелые фракции нефти поначалу применялись наиболее активно в качестве топлива для осветительных приборов и смазочных средств. Легкие фракции, подобные бензину, поначалу считались отходами. Изобретение двигателя внутреннего сгорания предопределило использование нефти, в первую очередь, как источника топлива.
- Первое письменное упоминание о наличии нефти в России относится к XVI веку, она была обнаружена у берегов рек и Ухты, протекающей в северной части Тимано-Печорского района

Запасы в мире

Страна	Запасы, трлн. барр.	Доля от мировых запасов. %
Саудовская Аравия	264,5	19,1
Канада	32,1	2,3
Иран	137,0	9,9
Ирак	115,0	8,3
Кувейт	101,5	7,3
ОАЭ	92,3	7,1
Венесуэла	211,2	15,3
Россия	77,4	5,6
Ливия	46,4	3,4
Нигерия	37,2	2,7
США	30,9	2,2
Китай	14,8	1,1

Доказанные мировые запасы нефти составляют 1383,2 трлн барр.

Распределение мировой добычи нефти по странам мира



Элементный состав нефти

- В состав нефти входит **около тысячи индивидуальных веществ:**
- жидкие углеводороды (более 500 веществ, обычно составляющих 80—90% массы нефти);
- органические соединения, включающие другие элементы (4—5%):
 - серу** (около 250 веществ),
 - азот** (более 30 веществ),
 - кислород** (около 85 веществ),
 - металлоорганические** соединения (главным образом ванадиевые и никелевые),
- растворённые углеводородные газы (C_1 - C_4 , от десятых долей до 4 %),
- вода (от следов до 10 %),
- минеральные соли (главным образом хлориды, 0,1—4000 мг/л и более),
- растворы солей органических кислот
- механические примеси.

Элементный состав нефти различных месторождений (в %)

Месторождение	Плотность, г/см ³	C	H	S	N	O	Зола
Ухтинское (РФ)	0,897	85,30	12,46	0,88	0,14	-	0,01
Грозненское (РФ)	0,850	85,95	13,00	0,14	0,07	0,74	0,10
Сураханское (Азербайджан)	0,793	85,34	14,14	0,03	-	0,49	-
Калифорнийское (США)	0,912	84,00	12,70	0,40	1,70	1,20	-

Классы нефти

Класс нефти	Наименование	Массовая доля серы, %
1	Малосернистая	До 0,60 включительно
2	Сернистая	От 0,61 до 1,80
3	Высокосернистая	От 1,81 до 3,50
4	Особо сернистая	Более 3,50

Парафиновые углеводороды

- *Газообразные алканы* ($C_1 - C_4$) растворены в нефти в условиях нефтеносного пласта и выделяются из нее при добыче в виде попутных газов
- *Жидкие алканы* ($C_5 - C_{15}$), входящие в состав бензиновых ($C_5 - C_{10}$) и керосиновых ($C_{11} - C_{15}$) фракций нефти
- *К твердым алканам* относятся углеводороды C_{16} и выше (присутствуют во всех нефтях в растворенном или взвешенном кристаллическом состоянии от 0,5 до 20 мас. %)

Классификация по парафиновой фракции

- Малопарафинистые до 1,5%
- Парафинистые 1,5- 6,0%
- Высоко парафинистые более 6,0 %

Растворенные в нефти твердые парафиновые углеводороды определяют ее температуру застывания: от плюс 11 °С до минус 20 °С.

Парафины и церезины являются нежелательными компонентами.

Переработка нефти

- Разделение нефти на фракции относится к первичным процессам переработки нефти и осуществляется перегонкой на нефтеперерабатывающих заводах.
- При исследовании качества месторождений фракционный состав нефтей определяют при перегонке с последующим построением *кривой истинных температур кипения (ИТК)* – зависимость выхода фракции в % от температуры в °С.
- Каждый вид сырой нефти имеет свою ИТК, которая позволяет определить ее фракционный состав.



t110482 [RM] © www.visualphotos.com

Цвет различных фракций нефти (по данным
<http://brettchemistryblog.blogspot.com/2011/05/59-i-can-describe-trend-in-boiling.html>; <http://josephinechemblog.blogspot.com/2011/05/59-i-can-describe-trend-in-boiling.html>)

Перегонка

- Перегонка - процесс физического разделения нефти на фракции, которые отличаются друг от друга и от исходной нефти по температурным пределам выкипания.
- По способу проведения процесса различают:
 - простую перегонку
 - сложную перегонку.

Перегонка

К простой перегонке относят

- перегонку с однократным испарением,
- многократным испарением,
- постепенным испарением.

Перегонку нефти *с постепенным испарением* в основном применяют в лабораторных условиях на установках периодического действия.

Перегонка

- *При однократной перегонке* нефть нагревается до заданной температуры и образовавшиеся пары однократно отделяются от жидкой фазы. В этом случае при одинаковой температуре и давлении обеспечивается большая доля отгона.

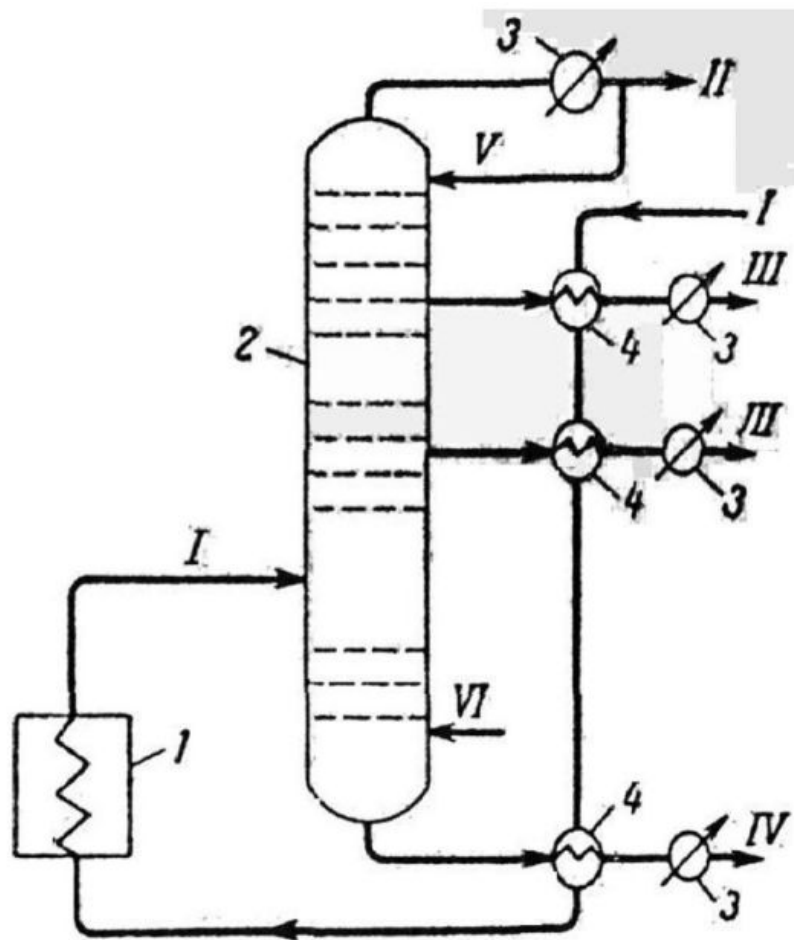
Перегонка

- *Перегонка с многократным испарением* включает два или более однократных процесса испарения, когда при каждом испарении образовавшиеся пары отделяются от жидкой фазы с последующей конденсацией, а жидкая фаза подвергается дальнейшему нагреву с конденсацией вновь образовавшихся паров.

Перегонка

- *К процессам сложной перегонки* относят перегонку с **дефлегмацией** и перегонку с **ректификацией**.
- Наиболее широко в промышленных условиях используется непрерывный процесс перегонки с однократным испарением в сочетании с ректификацией, что позволяет обеспечить **четкое разделение нефти на фракции**.

Принципиальная схема установки для перегонки нефти



1- трубчатая печь,
2 - ректификационная
колонна,
3- конденсатор-
холодильник,
4 - холодильники;

I - нефть,
II - верхний продукт,
III - боковые продукты,
IV - остаток от перегонки
нефти, V - орошение,
VI - ввод тепла или
испаряющего агента.

Ректификационные колонны



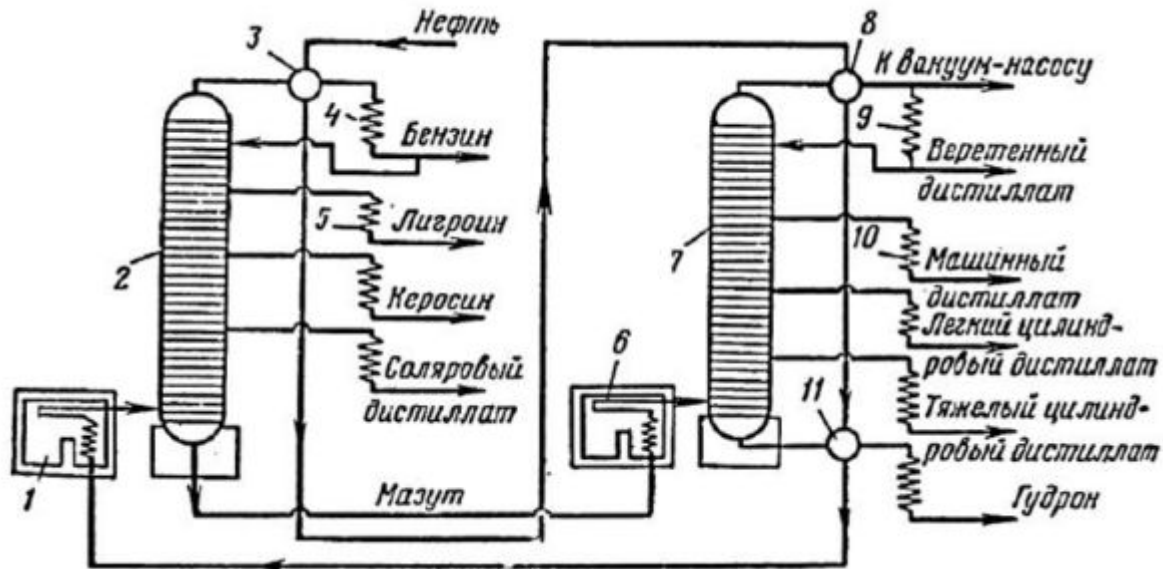
Ректификационные колонны

(по данным http://www.12821-80.ru/tech/7-flantsy_pervichnaya_pererabotka_nefti)

В ректификационной колонне размещены ректификационные тарелки, на которых осуществляется контакт поднимающихся по колонне паров со стекающей жидкостью (флегмой).

Флегма создается в результате того, что часть верхнего продукта возвращается в жидком состоянии на верхнюю тарелку и стекает на нижележащие, обогащая поднимающиеся пары низкокипящими компонентами.

Схема двухступенчатой установки для перегонки нефти



- 1, 6 - трубчатые печи;
- 2, 7 - ректификационные колонны;
- 3, 8, 11 - теплообменники;
- 4, 9 - конденсаторы;
- 5, 10 - холодильники

Фракции нефти

- **Петролейная фракция** – смесь легких жидких углеводородов (пентанов и гексанов).
- Петролейную фракцию (или петролейный эфир) получают из попутных нефтяных газов, из газоконденсата и из легких фракций нефти. Т
- Температура кипения петролейного эфира – 40-70 °С (легкий) и 70—100 °С (тяжёлый).

Фракции нефти

- **Бензиновая фракция нефтей и конденсатов** - сложная смесь углеводородов (до C11) различного строения.
- Примерно 70 компонентов этой смеси выкипают до 125°C
- В интервале 125-150°C — выкипает 130 углеводородных компонентов этой фракции.
- Используется в качестве компонента товарного автобензина и как сырьё для установок каталитического риформинга.

Фракции нефти

- **Лигроиновая фракция** (тяжелая нафта) нефти является высокооктановой - сложная смесь более тяжелых углеводородов,
- В промышленности используется как компонент товарных бензинов, осветительных керосинов и реактивных топлив, а также как органический растворитель и наполнитель жидкостных приборов.

Фракции нефти

- **Керосиновая фракция** — это фракция прямой атмосферной перегонки нефти с границами кипения от 180 до 315°C.
- Температура начала кристаллизации минус 60°C.
- Обычно представлена углеводородами, имеющими от 9 до 16 атомов углерода.
- Керосиновые фракции - **высококачественные топлива для реактивных двигателей**

Фракции нефти

- **Дизельная фракция** (соляровый дистилят или атмосферный газойль), выкипающая в пределах 180 - 360°С
- Используется в качестве товарного топлива для быстроходных дизелей, а также как сырье для других процессов переработки нефтепродуктов.

Фракции нефти

- **Мазут**- смесь углеводородов (молекулярная масса от 400 до 1000), нефтяных смол (молекулярная масса 500—3000 и более), асфальтенов, карбенов, карбоидов и органических соединений, содержащих различные микроэлементы — металлы и неметаллы (V, Ni, Fe, Mg, Na, Ca, Ti, Hg, Zn и другие).

Фракции нефти

- Остаток после отгонки вакуумных дистиллятов из мазута называется **гудроном**.
- Выход гудрона — от 10 до 45 % от массы нефти.
- Гудрон — вязкая жидкость или твердый асфальтоподобный продукт черного цвета с блестящим изломом.
- Гудрон используют для производства дорожных, кровельных и строительных битумов, малозольного кокса, смазочных масел, мазута и моторного топлива.

Экология нефтепереработки

- <http://elibrary.udsu.ru/xmlui/bitstream/handle/123456789/8611/201235.pdf?sequence=1>

Переработка нефти



Глубина переработки нефти

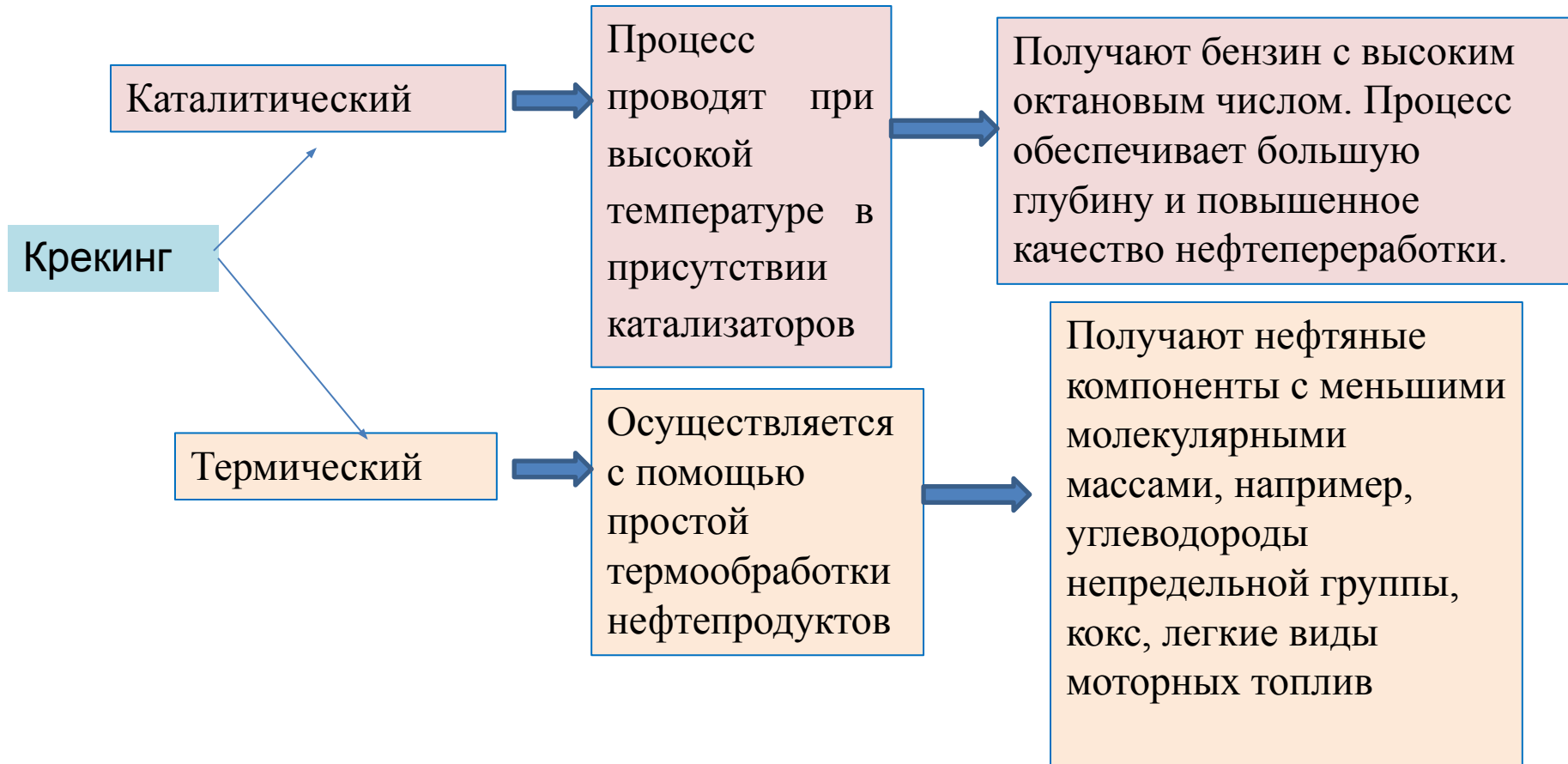
- Глубина переработки нефти (ГПН) – показатель, характеризующий эффективность использования сырья. По величине ГПН косвенно судят о насыщенности нефтеперерабатывающего завода (НПЗ) вторичными процессами и структуре выпуска нефтепродуктов.
- НПЗ с высокой долей вторичных процессов располагает большей возможностью для производства из каждой тонны сырья большего количества более ценных, чем нефтяной остаток, нефтепродуктов и, следовательно, для более углубленной переработки нефти.
- В нефтепереработке РФ под глубиной переработки нефти подразумевается суммарный выход в процентах на нефть всех нефтепродуктов, кроме непревращенного остатка, используемого в качестве котельного топлива.
- За рубежом глубину переработки нефти определяют преимущественно как суммарный выход светлых нефтепродуктов от нефти, т. е. имеется в виду **глубина топливной переработки нефти**.

Способы глубокой переработки нефти

- Крекинг
- Риформинг
- Пиролиз
- Дегидрирование
- Полимеризация и сополимеризация

Крекинг

- Термин **крекинг** происходит от английского слова «**cracking**» - «**расщепление**».
- Суть: разделение сырья на отдельные фракции с меньшей молекулярной массой. Так получают моторное топливо, нефтяные масла, другие продукты, необходимые для нефтехимической и химической промышленности.



Крекинг

- В некоторых случаях применяется *окислительный* крекинг, процесс проходит при участии кислорода.
- Применяется также *электрический* крекинг, с помощью которого, например, получают ацетилен (метан пропускают сквозь электризованную среду).

Риформинг

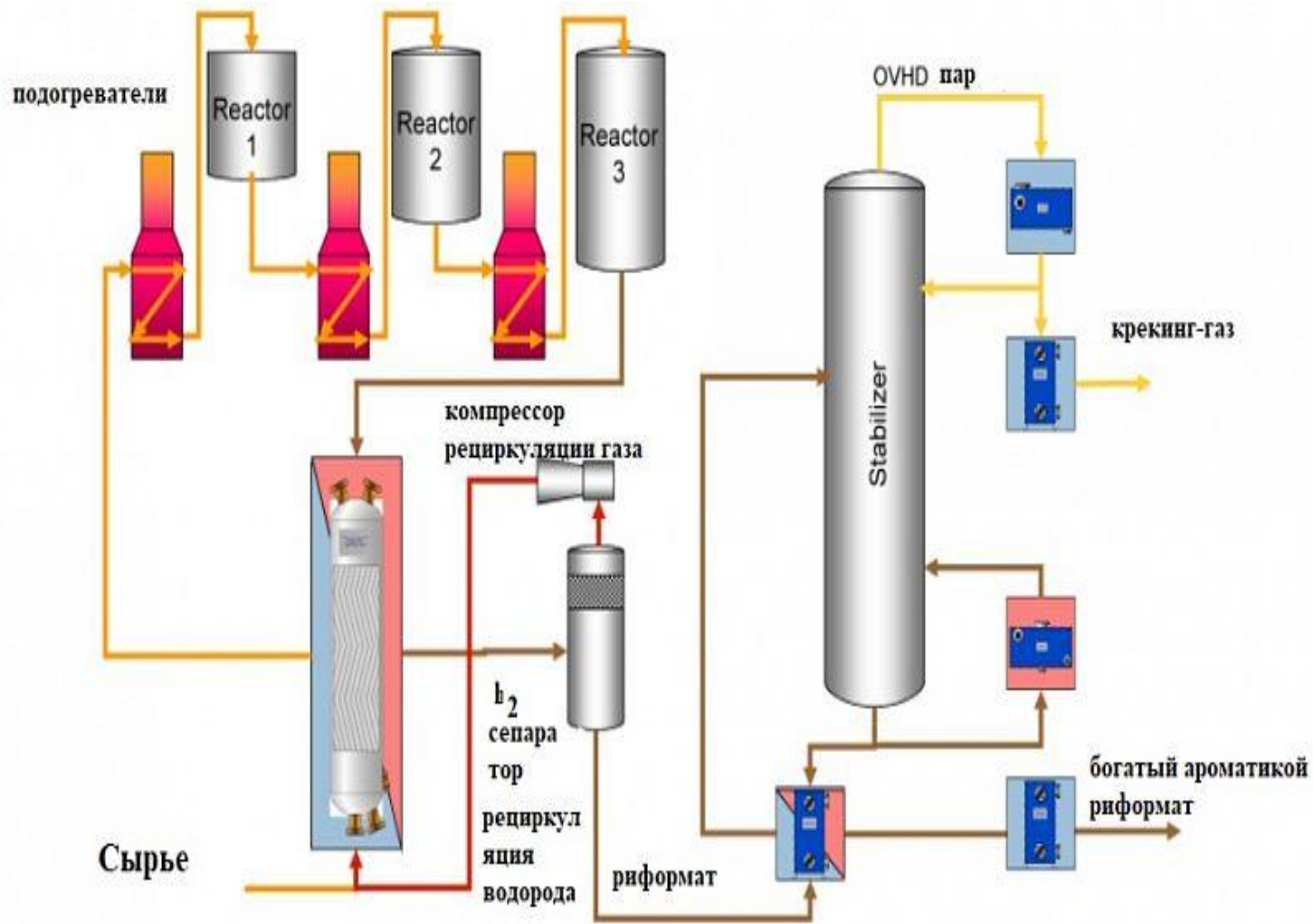
- Риформинг - способ переработки нефтепродуктов, в основном бензиновых и лигроиновых фракций нефти

Термический - сырье перерабатывается при высокой температуре

Каталитический - исходный продукт преобразуется при одновременном воздействии высокой температуры и катализатора

Получение высокооктанового автомобильного бензина
ароматических углеводородов
технического водорода

Технологическая схема риформинга



Риформинг

- **Термический риформинг** широко применяли только для производства высокооктановых бензинов.
- Переработку бензино-лигроиновых фракций (пределы выкипания 60-180 °С) проводили в трубчатых печах при 530-560 °С и 5-7 МПа.
- Недостаток процесса - невысокие выходы целевого продукта вследствие больших потерь сырья в виде газа и кокса, а также сравнительно высокое содержание непредельных углеводородов в бензине, что снижает его стабильность и приемистость к тетраэтилсвинцу.
- Несмотря на простоту аппаратного оформления, такой процесс практически полностью вытеснен каталитическим риформингом.
- Процессы **каталитического риформинга** осуществляются в присутствии бифункциональных катализаторов - платины, чистой или с добавками рения, иридия, галлия, германия, олова, нанесенной на активный оксид алюминия с добавкой хлора.

Пиролиз

- Пиролиз - термическое преобразование алканов в олефины.
- ✓ Только так получают самый востребованный материал **этилен**
- ✓ Так получают пропилен
- ✓ Можно получать бутадиен
- ✓ Получают большое количество бензола (основное сырье для многих нефтехимических предприятий)

Преимущества:

относительная простота,
универсальность
дешевизна.

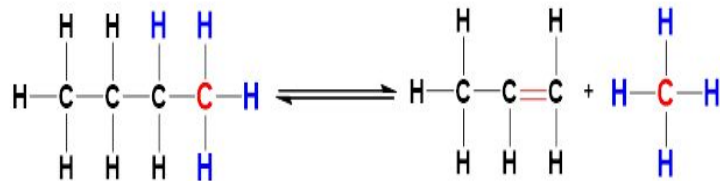
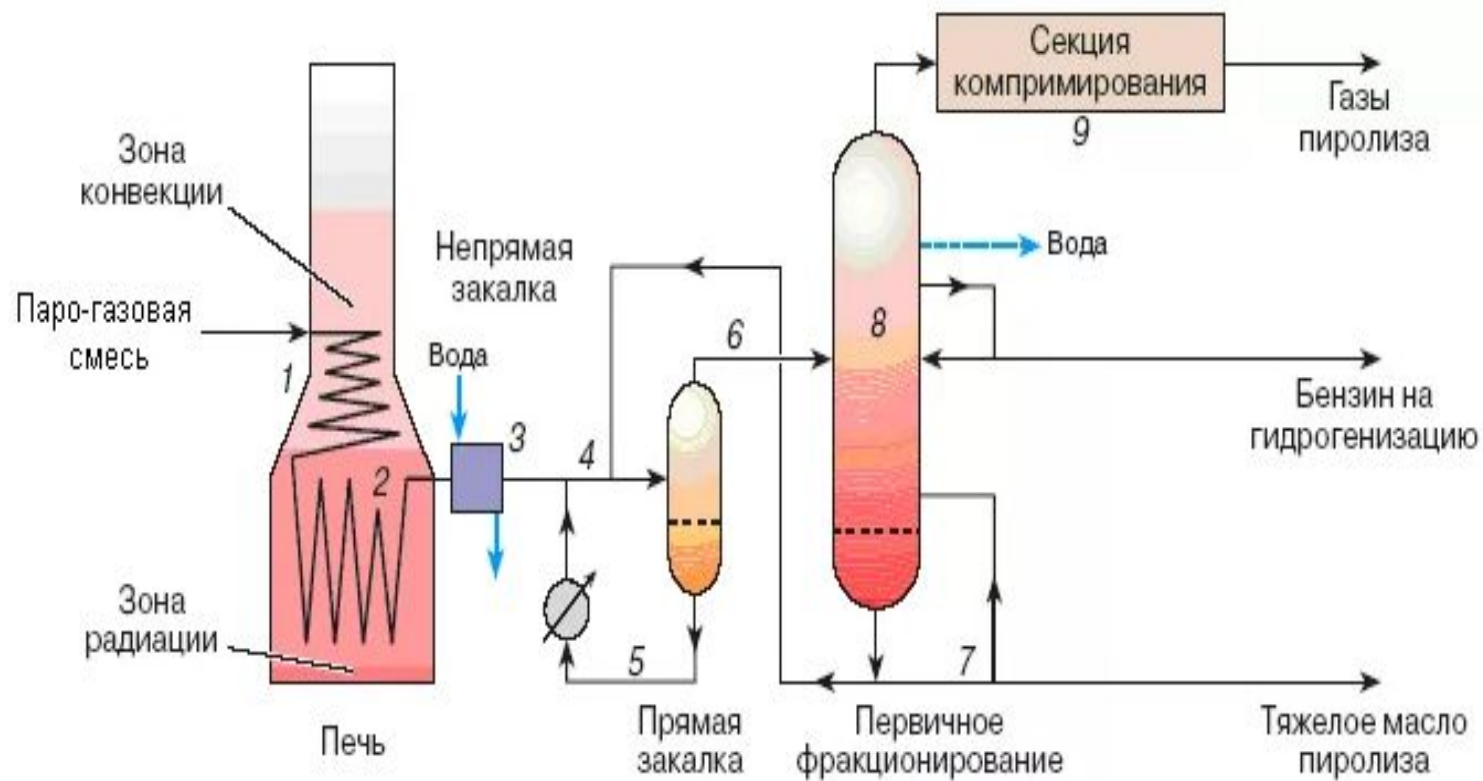


Схема установки пиролиза

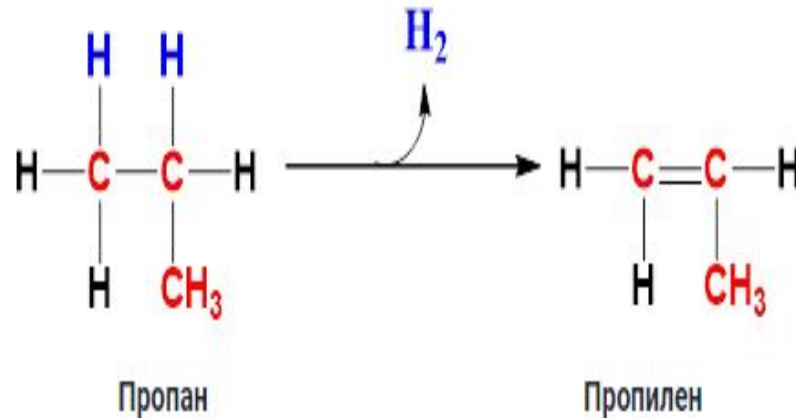




Компоненты	Сырье пиролиза			
	Этан	н-Бутан	Прямогонный бензин	Атмосферный газойль
Водород	3,5	1,3	1,0	0,7
Метан	4,3	21,6	16,1	11,5
Ацетилен	0,3	0,9	0,8	0,3
Этилен	48,0	37,8	30,3	25,0
Этан	39,4	5,1	3,5	3,4
Пропилен	1,3	17,3	14,9	14,5
Дивинил	1,1	3,6	5,2	5,1
Бутены	0,3	1,5	3,7	3,9
Углеводороды C ₅	0,3	0,3	3,2	3,4
Бензол	0,6	2,5	6,7	7,1
Тяжелая смола	0,1	0,6	5,2	9,1

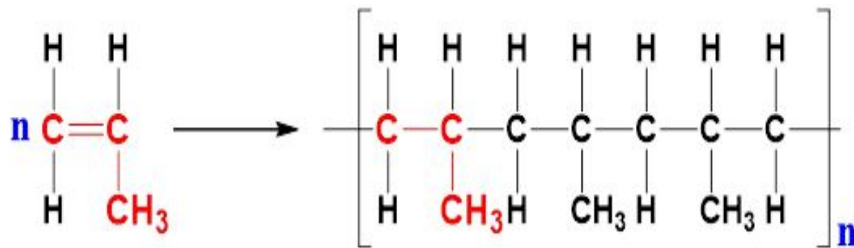
Дегидрирование

- Процесс дегидрирования не требует серьезных затрат энергии, больших производственных мощностей и т.д.
- Единственным ограничением для производства является чистота сырья: низшие олефины получают из чистых алканов.
- Из сырьевого вещества удаляются «лишние» атомы водорода. Освободившиеся места занимают соседние атомы углерода, благодаря чему образуются двойные и тройные связи между ними.



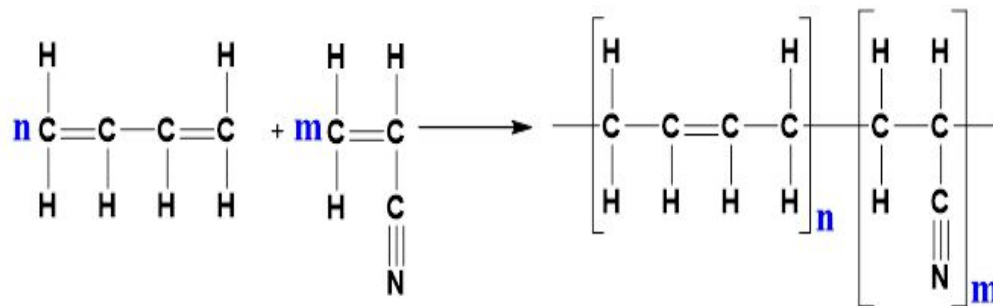
Полимеризация и сополимеризация

- Молекулы олефинов способны соединяться между собой, создавая очень крепкие и длинные цепочки. Такой процесс называется **полимеризацией** и позволяет создавать молекулярные цепи из огромного количества звеньев.



Пропилен

Полипропилен



Бутадиен

Акрилонитрил

Бутадиен-акрильный каучук

Конверсия метана (природного газа)

Что уже знаем (изучили)?

- Конверсия метана является основным промышленным методом получения водорода и технологических газов для синтеза аммиака (см. лекции Производство водорода, Производство аммиака), спиртов и других продуктов.
- Известны различные способы конверсии метана. От метода конверсии зависят технологическая и энергетическая схемы производства аммиака в целом.
- Природный газ бесцветен, не имеет запаха, значительно легче воздуха, горюч и взрывоопасен. При транспортировке по трубопроводам в природный газ добавляют меркаптаны, обладающие резким запахом, что позволяет легко обнаружить утечку газа, но создает дополнительные трудности при его переработке (меркаптаны — серосодержащие соединения, а сера является ядом для всех катализаторов).
- Состав природного газа в зависимости от месторождения содержит различное количество метана, этана, пропана и бутана, пентаны, азот, углекислый газ, сернистые соединения, гелий.
- Высокое содержание гелия в природном газе некоторых месторождений делает экономически целесообразным его выделение.

Что уже знаем (изучили)?

Переработка природного газа включает следующие этапы:

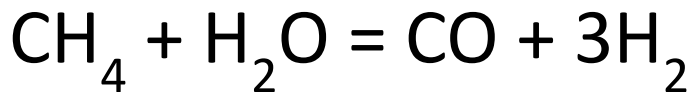
- 1. Стандартные процессы осушки (для исключения газогидратных пробок) и выделения сероводорода и углекислого газа с последующей утилизацией сероводорода;
- 2. Выделение азота и гелия;
- 3. Получение чистого метана;
- 4. Производство C_2 - C_5 -углеводородов или широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ).

Что уже знаем?

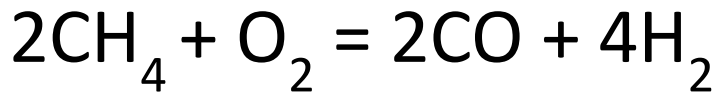
Какое отношение Методы получения водорода имеют к сегодняшней теме?

В промышленности

- Конверсия метана с водяным паром при 1000 °С

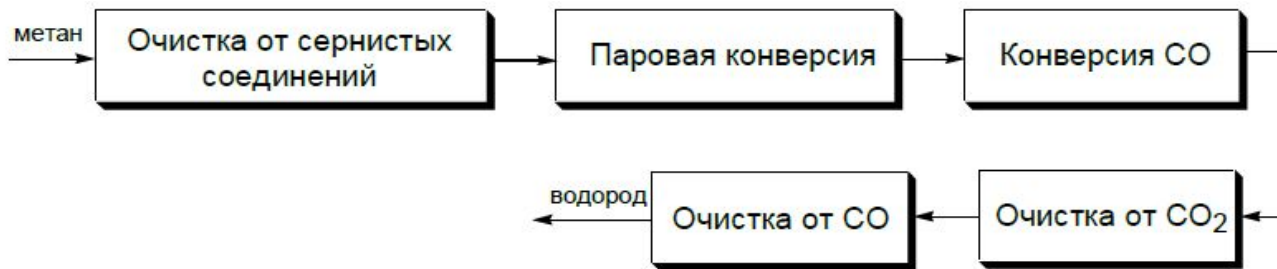


- Каталитическое окисление кислородом природного газа:



- Крекинг и риформинг углеводородов в процессе переработки нефти.

Блок-схема получения водорода паровой конверсией метана с получением водорода



Метан под давлением около 3 МПа подогревается, а затем в целях предотвращения дезактивации катализатора очищается от сернистых и галогенсодержащих соединений. Очистка сырья осуществляется в среде водорода на гетерогенном оксидном алюмокобальтмолибденовом катализаторе.

Далее очищенное сырье смешивается с водяным паром, подогревается с последующим проведением реакции паровой конверсии метана на никелевом катализаторе под давлением (2–3 МПа) и температуре 870 °С.

На выходе из реактора реакционные газы (CO, H₂ и CO₂) проходят котел-утилизатор, в котором охлаждаются до температуры около 345 °С, и затем направляются в конвертор оксида углерода.

Конверсия оксида углерода водяным паром осуществляется на железооксидном катализаторе при 370–440 °С, а далее на оксидном медно-цинк-хромовом катализаторе при 230–260 °С с образованием дополнительного количества водорода.

Сырой водород, полученный при конверсии оксида водорода, подвергается мокрой или сухой очистке от примесей, в частности от побочного продукта реакции – диоксида углерода.

Почему вернулись в новом разделе?

- Из метана получают хлорсодержащие растворители, сероуглерод, синильную кислоту, ацетилен и этилен.
- Конверсией метана получают синтез-газ.
- Синтез-газ может быть превращен в метанол, формальдегид, ацетальдегид, уксусную кислоту, этиленгликоль, олефины, индивидуальные углеводороды, моторные топлива и другие продукты.

Процессы превращения метана:

- 1. Получение синтез-газа;
- 2. Прямое каталитическое превращение метана в этилен - окислительная конденсация метана;
- 3. Прямое каталитическое окисление метана в кислородсодержащие продукты - спирты и формальдегид.

Разработка процесса прямого каталитического окисления метана в кислородсодержащие продукты началась в начале XX столетия.

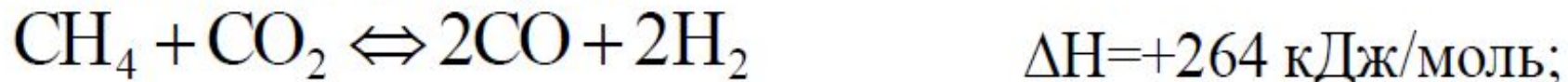
Этот процесс возможен при атмосферном давлении и комнатной температуре, но до сих пор не подобраны эффективные катализаторы. Процесс проводят без катализатора при высоких давлениях, выходы полезных продуктов невелики. Процесс не является в настоящее время перспективным для промышленной реализации.

Методы получения синтез-газа

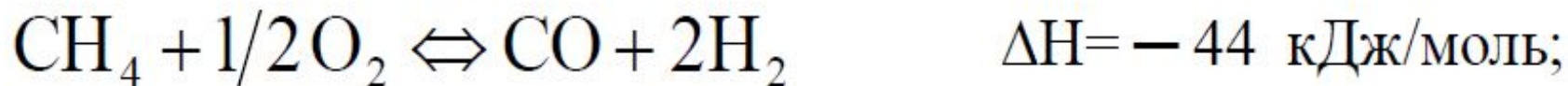
- Паровая конверсия:



- Углекислотная конверсия:



- Парциальное окисление:



Новое направление: совмещение эндотермических процессов конверсии метана с экзотермическим парциальным окислением

Паровая конверсия

Условия процесса:

Температура:

- Константа равновесия равна 1 при 780°C.
- При 800°C равновесная степень превращения достигает 90 – 92%.
- Понижение температуры благоприятствует протеканию обратной реакции метанирования CO:

Соотношения пар/метан:

- Увеличение соотношения пар/метан увеличивает степень превращения метана.
- На практике применяют отношение = 2 – 5.

Давление:

- давление не оказывает существенного влияния на протекание процесса, однако, паровую конверсию метана зачастую проводят при повышенном давлении, поскольку последующие этапы переработки синтез-газа требуют его применения.

Паровая конверсия

Катализаторы:

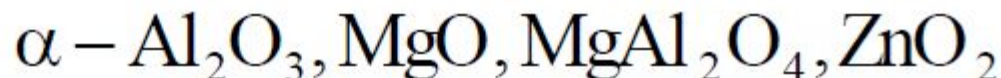
- переходные металлы:

Rh~Ru>Ni>Ir>Pd~Pt>>Co~Fe.

- Активность родиевого катализатора в 13 раз выше чем никелевого, в промышленности используют именно последний, поскольку благородные металлы дороги, а кобальт и железо в условиях реакции быстро окисляются и дезактивируются.
- Для лучшего массопереноса катализатор используют в виде небольших гранул или колец.

Носитель (развить поверхность катализатора):

- оксидная керамика



Углекислотная конверсия

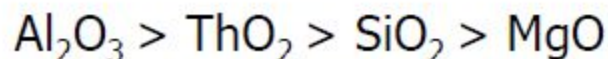
Катализатор:

Металлические катализаторы:

- благородные металлы VIII группы (менее подверженные зауглероживанию благородные металлы):



Носитель: Активность одного и того же металла в углекислотной конверсии метана уменьшается в ряду носителей. Этот ряд соответствует изменению кислотности этих носителей, что благоприятствует более прочному закреплению металлов на поверхности и образованию более мелких кристаллов.

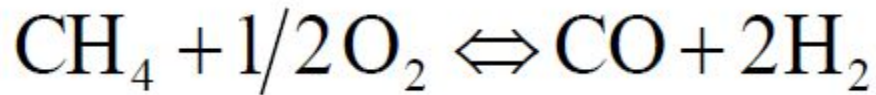


Паро-Углекислотная конверсия

Совмещение паровой и углекислотной конверсии метана при использовании паро-углекислотной исходной газовой смеси позволяет варьировать отношение H_2/CO в синтез-газе в широких пределах

Вследствие того, что конверсия метана является эндотермическим процессом, современные способы производства синтез-газа построены по энерго-технологическому принципу, то есть они предполагают максимальное использование теплоты протекающих химических реакций.

Парциальное окисление метана



$$\Delta H = -44 \text{ кДж/моль}$$

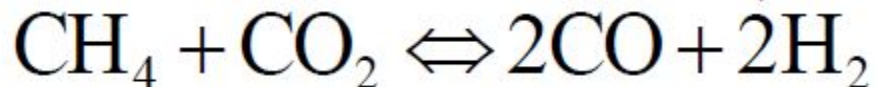
В разных слоях реактора наблюдается протекание различных процессов:

- В верхних слоях – экзотермическая реакция глубокого окисления

$$(\Delta H = -802 \text{ кДж/моль})$$

- В нижних слоях – эндотермическую реакцию углекислотной конверсии

$$(\Delta H = +261 \text{ кДж/моль})$$



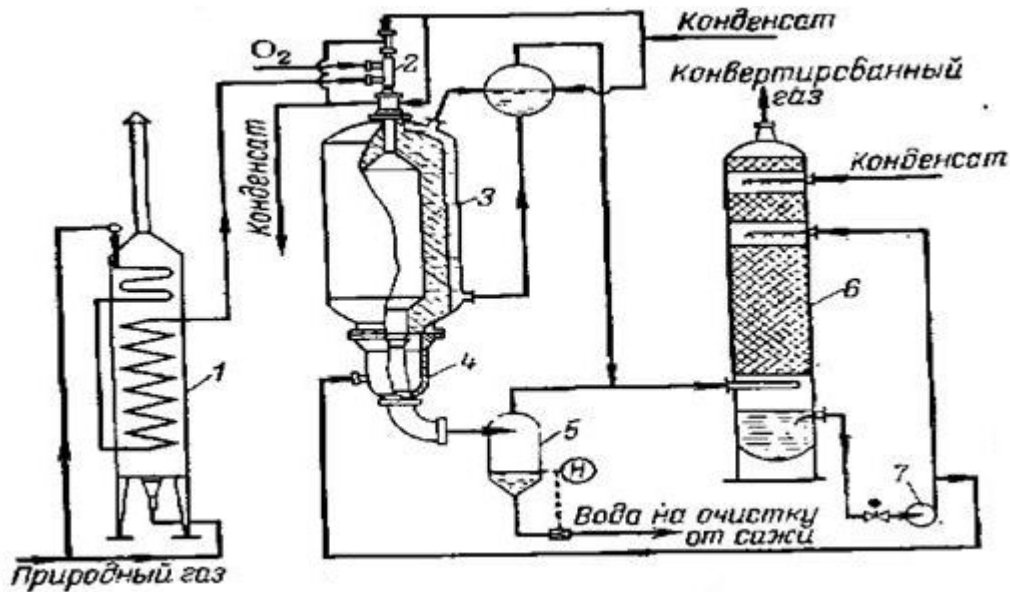
Технология конверсии метана

- Наибольшее распространение получили реакторы со стационарным слоем катализатора. В этом случае чаще применяют сотовые катализаторы для организации больших скоростей потока и сохранения горячего участка внутри слоя.
- Преимуществом реактора с псевдооживленным слоем катализатора является хороший теплоперенос, а также малый перепад давления.

Наиболее распространенный метод получения синтез-газа - конверсия метана с водяным паром в присутствии кислорода на никелевом катализаторе.

Схема высокотемпературной (некаталитической) кислородная конверсия газов под давлением

- В основу процесса находится реакция неполного окисления метана и его гомологов кислородом, проводимая в отсутствие катализатора в свободном объеме.
- В промышленности этот процесс проводят под давлением 2 или 3 МПа Для окисления используют технический кислород (95 % O₂);
- Получаемый безазотистый газ подвергается тонкой очистке (после стадий конверсии CO и очистки от CO₂) от CO и CH₄ путем промывки жидким азотом.



- 1 — подогреватель; 2 — горелка; 3 — конвертор; 4 — сатуратор; 5 — сепаратор; 6 — скруббер; 7 — насос.

Природный газ под давлением 2 или 3 МПа подогревается до 400 °С в газовом подогревателе 1. Кислород сжимается в турбокомпрессоре до давления, несколько превышающего 2 или 3 МПа. Затем оба потока поступают в горелку 2, смонтированную на верхнем штуцере высокотемпературного конвертора 3. Соотношение кислорода и метана в соответствии с уравнением реакции составляет 0,5: 1.

Пройдя горелку, потоки кислорода и газа поступают в конвертор метана 3, где в начальном участке реакционной зоны завершается их смешение и начинается процесс конверсии. Нижняя часть конвертора конструктивно совмещена с турбулентным сатуратором 4 типа Вентури, куда подается конденсат, охлаждающий конвертированный газ до 300 °С и увлажняющий его. Затем конвертированный газ, пройдя сепаратор 5, дополнительно охлаждается в скруббере 6, орошаемым конденсатом до 205 °С.

При нарушении режима процесса конверсии метана образуется сажа, которая отмывается в аппаратах 4 и 5 и выводится с конденсатом. Для циркуляции конденсата установлен насос 7. Загрязненная вода отводится на очистку от сажи. Полученный газ поступает далее на конверсию СО.

Применение синтез-газа

