

# ПОДГОТОВКА И ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ

# ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТИ

## □ Элементный состав

□ C 84–87 %, H 12–14 %, S 0,1–5 %, O+N до 1,0 %.

### Углеводородная часть

- ❖ парафины
- ❖ нафтены
- ❖ ароматические соединения

### Минеральная часть

- ❖ вода
- ❖ минеральные соли
- ❖ механические примеси песка и глины

### Неуглеводородная часть

- ❖ кислородные (фенолы, нафтеновые кислоты, гетероциклы),
- ❖ азотистые (производные пиридина и хинолина, амины)
- ❖ сернистые (тиофен, тиоспирты и тиоэфиры) соединения.

# ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ

---

- Классы – по содержанию серы
- Типы – по выходу фракций, выкипающих до 350 °С
- Группы – по потенциальному содержанию базовых масел
- Виды – по содержанию твердых алканов (парафинов)

# ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ

---

- по содержанию серы
  - малосернистые (с содержанием до 0,5 %);
  - сернистые (с содержанием от 0,5 % до 2,0 %);
  - высокосернистые (с содержанием выше 2,0 %).

# ПУТЬ НЕФТИ



2.  
Транспортировка

3. Первичная подготовка

4. Нефтепереработка

1. Добыча

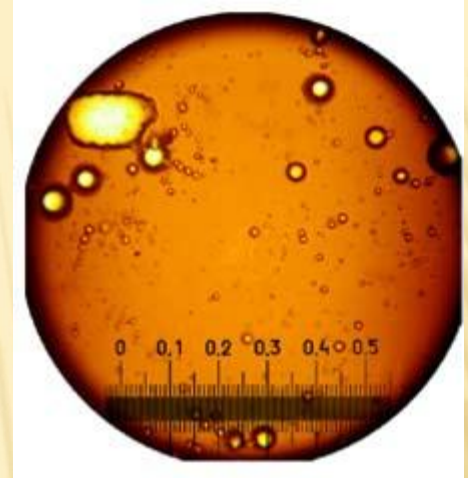


Попутный газ отделяют от нефти многоступенчатой сепарацией в сепараторах-газоотделителях (траппах), в которых последовательно снижаются давление и скорость потока нефти.

## СТАБИЛИЗАЦИЯ НЕФТИ

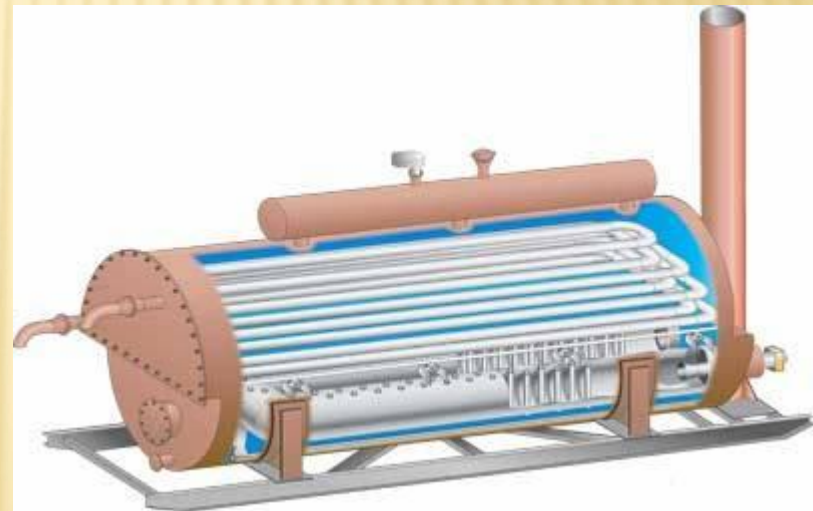


Процессы обессоливания и обезвоживания нефти связаны с необходимостью разрушения эмульсий, которые образует с нефтью вода.



Для разрушения нефтяных эмульсий используются следующие методы:

- ◆ механические
- ◆ термические
- ◆ химические
- ◆ электрические



**ОБЕССОЛИВАНИЕ И ОБЕЗВОЖИВАНИЕ НЕФТИ**

□ процесс переработки нефти, основанный на разделении смеси составляющих ее углеводородов методом фракционной разгонки (ректификации) на отдельные дистилляты (фракции) с определенными интервалами температур кипения.

❖ Топливный

❖ Топливо-масляный

❖ Нефтехимический

❖ Одноступенчатые (АТ)

❖ Двухступенчатые (АВТ)

**ПЕРВИЧНАЯ ПЕРЕГОНКА НЕФТИ (ПРЯМАЯ ГОНКА)**



Продукты	Интервал температур кипения, °С	Выход, % масс.
<b>Первая ступень АВТ</b>		
Бензин	до 170	14,5
Лигроин	160–200	7,5
Керосин	200–300	18,0
Дизельное топливо	300–350	5,0
Мазут (остаток)	выше 350	55,0
<b>Вторая ступень АВТ (перегонка мазута)</b>		
Веретенное масло	230–250	10–12
Машинное масло	260–305	5
Легкое цилиндрическое масло	315–325	3
Тяжелое цилиндрическое масло	350–370	7
Гудрон (остаток)	выше 370	27–30

## СОСТАВ ПРОДУКТОВ ПРЯМОЙ ГОНКИ

- процессы переработки нефтепродуктов, полученных методом прямой гонки.

По **назначению** вторичные процессы делят на:

- процессы, проводимые с целью повышения выхода легкокипящих фракций за счет высококипящих (крекинг);
- процессы, проводимые с целью изменения углеводородного состава сырья (риформинг);
- процессы синтеза индивидуальных углеводородов (алкилирование);
- процессы удаления из нефтепродуктов примесей (гидроочистка).

По **условиям протекания** на:

- термические процессы;
- каталитические процессы.

**ВТОРИЧНАЯ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА (ВТОРИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ)**

вторичный процесс переработки нефтепродуктов,  
проводимый с целью повышения общего выхода бензина.

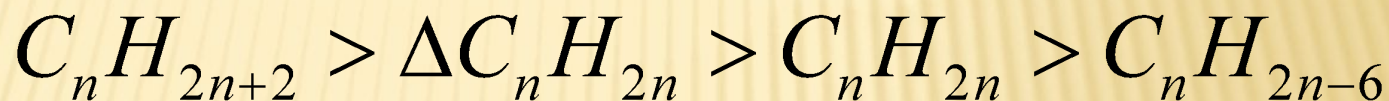
- Термический
- Каталитический

Таблица. Значения  $\Delta G^{\circ}_{об}$ , кДж/моль углерода

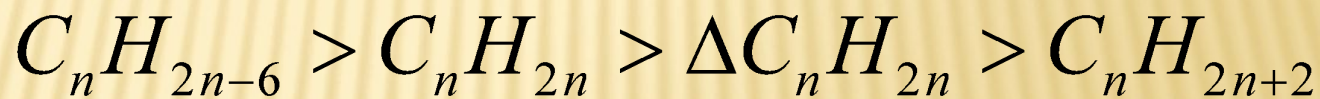
Углеводород	Формула	Температура, °К		
		298	800	1200
Гексан	$C_6H_{14}$	-0,29	—	—
Циклогексан	$C_6H_{12}$	31,8	317,9	554,9
Гексен-1	$C_6H_{12}$	87,6	—	—
Бензол	$C_6H_6$	129,9	221,2	300,5
Метан	$CH_4$	-50,8	-2,3	41,0
Этан	$C_2H_6$	-32,9	66,6	151,6
Пропан	$C_3H_8$	-23,5	127,4	255,4
Бутан	$C_4H_{10}$	-17,1	185,0	355,1

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ УГЛЕВОДОРОДОВ

- Проанализируйте значения для  $\Delta G^{\circ}_{об}$  различных углеводородов и сделайте выводы о термодинамической стабильности углеводородов при нормальных условиях и в условиях пиролиза.



*парафины > нафтены > олефины > ароматические*

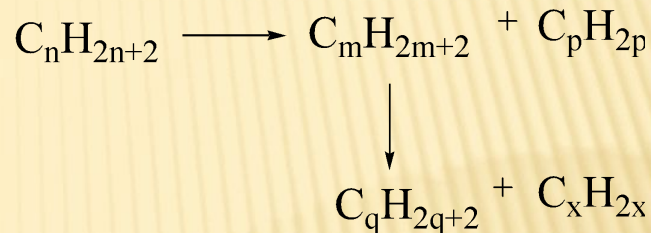


*ароматические > олефины > нафтены > парафины*

## ЗАДАНИЕ

---

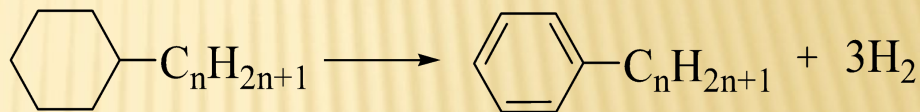
□ Термическая деструкция алканов по схеме



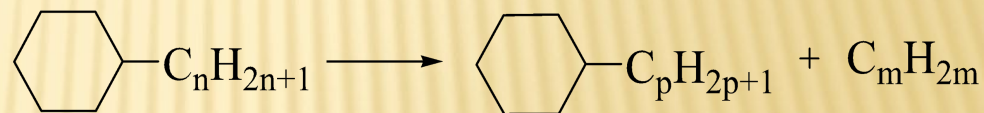
□ Превращения нафтененов, в том числе реакции:

где:  $n=m+p$ ;  $m=q+x$

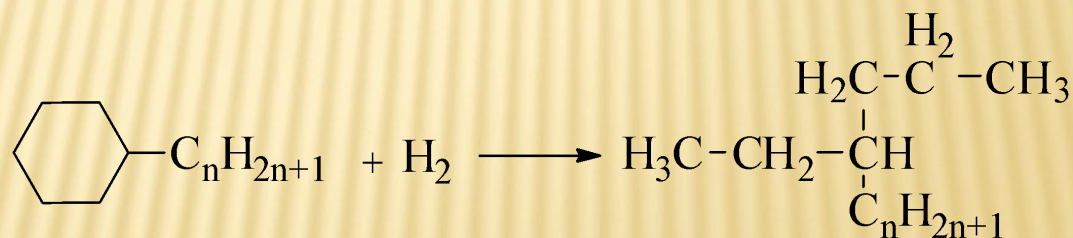
□ Дегидрирования



□ Деалкилирования



□ гидрирования с разрывом цикла



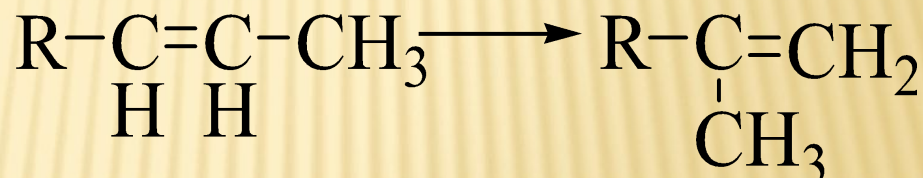
## РЕАКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ КРЕКИНГЕ

□ Превращения алкенов, в том числе реакции:

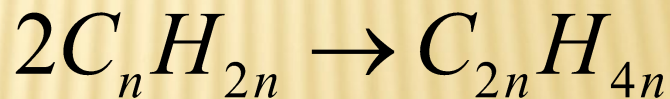
- Деструкции с образованием низших алкенов, алканов и алкадиенов



- Изомеризации

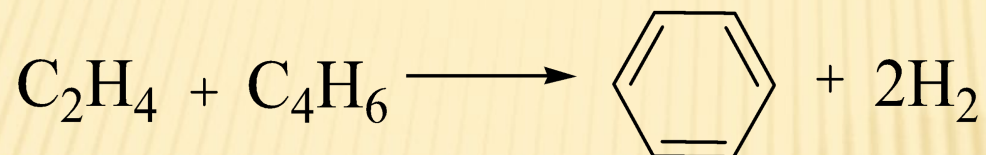


- Полимеризации



**РЕАКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ КРЕКИНГЕ**

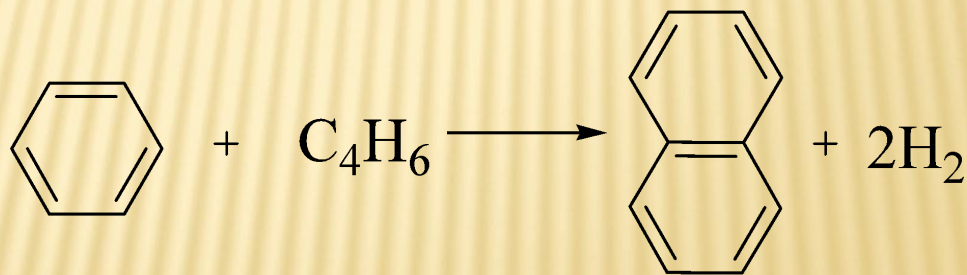
- Синтез и превращения ароматических углеводородов по реакциям конденсации алкенов и алкадиенов, например:



- Деалкилирования



- Конденсации с алкадиенами



**РЕАКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ КРЕКИНГЕ**



- Выход бензина зависит от:
  - вида сырья
  - температуры
  - времени пребывания сырья в зоне высоких температур
  - давления

**ЦЕЛЕВОЙ ПРОДУКТ ПИРОЛИЗА -- БЕНЗИН**

---

- высокая скорость процесса;
- увеличенный выход бензинов с большим содержанием изоалканов и малым содержанием алкенов;
- большой выход газообразных продуктов, содержащих углеводороды  $C_1-C_4$ .
- возможность проведения процесса в заданном направлении и получение продуктов определенного состава;
- использование сырья с высоким содержанием серы.

## КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

---

Характерной особенностью процесса каталитического крекинга является перераспределение (диспропорционирование) водорода.

- селективность;
- высокая активность при температуре крекинга;
- стабильность активности;
- устойчивость к истиранию, действию высоких температур и водяного пара.

**ТРЕБОВАНИЯ К АЛЮМОСИЛИКАТНЫМ КАТАЛИЗАТОРАМ**

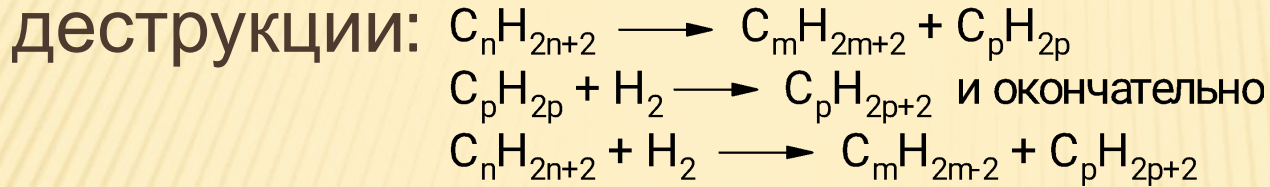
- проводится в среде водорода при высоких температуре ( $260^{\circ} \div 450^{\circ} \text{C}$ ) и давлении ( $5 \div 20 \text{ МПа}$ ), в присутствии бифункциональных катализаторов, катализирующих одновременно реакции расщепления, изомеризации и гидрирования углеводородов. Подобные каталитические системы содержат:
    - гидрирующий компонент – металл (кобальт, никель, молибден, платина, вольфрам)
    - деструктурирующий и изомеризующий компонент – алюмосиликаты или цеолиты.
- ГИДРОКРЕКИНГ**
-

- Сырье
  - тяжелые нефтяные дистилляты (газойли прямой гонки и каталитического крекинга),
  - мазут,
  - гудрон
- Важнейшая **особенность** гидрокрекинга заключается в том, что в нем наряду с **реакциями распада** тяжелых углеводородов сырья, свойственными крекинг-процессу, протекают **реакции гидрирования** образовавшихся продуктов распада.

## ГИДРОКРЕКИНГ

---

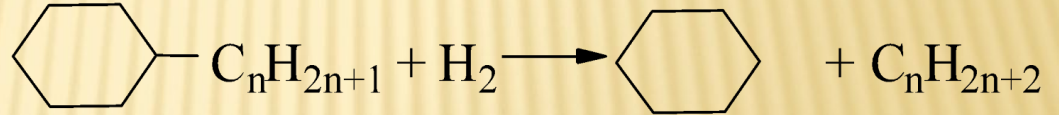
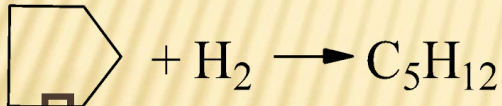
- Деструкция высокомолекулярных алканов и алкенов и дегидрирование продуктов деструкции:



- Гидрирование алкенов сырья  $C_nH_{2n} + H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2}$

- Изомеризация алканов:  $n-C_nH_{2n+2} \longrightarrow \text{изо-}C_nH_{2n+2}$

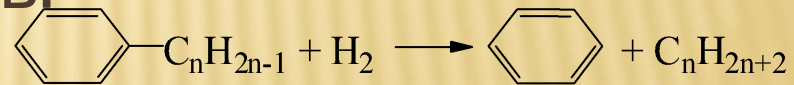
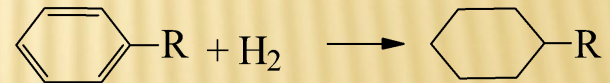
- Распад, дециклизация (гидрогенолиз) и деалкилирование нафтененов, например:



- Деалкилирование и

гидрирование

ароматических углеводородов:



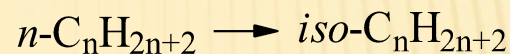
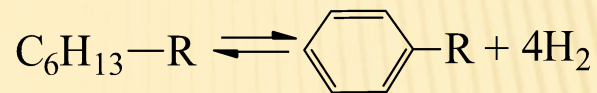
**ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИЯ ПРИ ГИДРОКРЕКИНГЕ**

- Риформингом называется вторичный процесс переработки нефтепродуктов, проводимый с целью получения индивидуальных ароматических углеводородов, водорода или бензина с повышенным содержанием ароматических углеводородов.

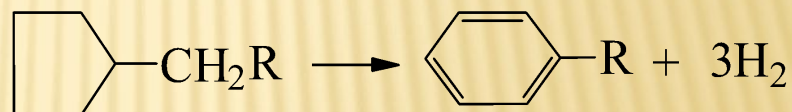
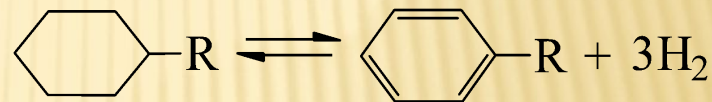
**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ**

---

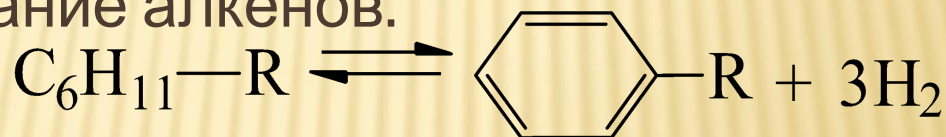
- Дегидроциклизация и изомеризация алканов.



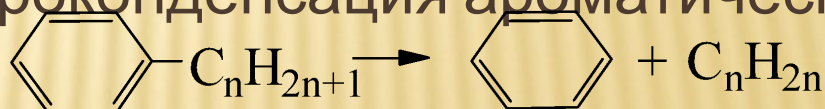
- Дегидрирование шестичленных нафтенов и изомеризация с расширением цикла и дегидрирование пятичленных нафтенов.



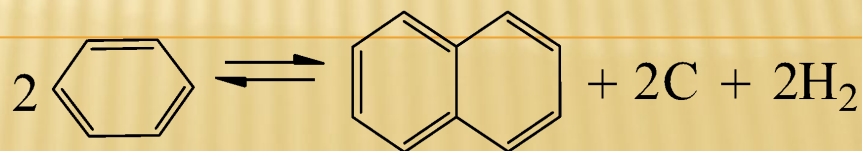
- Циклодегидрирование алкенов.



- Деалкилирование и дегидроконденсация ароматических углеводородов.



### РЕАКЦИИ РИФОРМИНГА





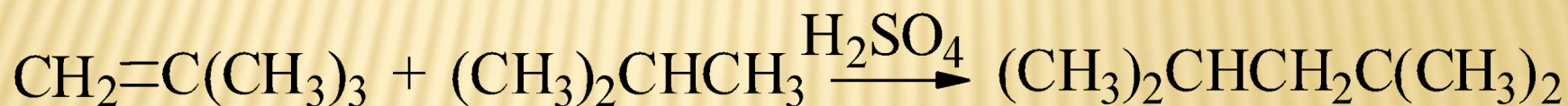
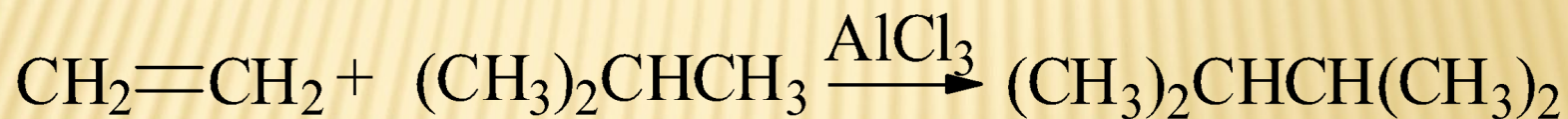
- Так как высокая закоксованность катализатора вызывает необходимость его регенерации, то в зависимости от давления, процесс риформинга может проводиться в двух технологических вариантах:
  - без регенерации катализатора и
  - с регенерацией катализатора (ультраформинг)

**РИФОРМИНГ**

---

- Бифункциональные катализаторы состава
    - $\{Me + Al_2O_3\}$ , где Me = молибден, платина, рений,
    - $Al_2O_3$  – катализатор изомеризации, промотируемый фторидами и хлоридами металлов, являющийся одновременно носителем.
  - платформинг (катализатор – платина),
  - рениформинг (катализатор – рений),
  - риформинг на молибденовом катализаторе.
- КАТАЛИЗАТОРЫ РИФОРМИНГА

- Реакция между олефином (например, этиленом или изобутиленом) и парафином (например, изобутаном), приводящую к образованию более тяжелых соединений разветвленной структуры, обладающих высоким октановым числом.



## АЛКИЛИРОВАНИЕ

---

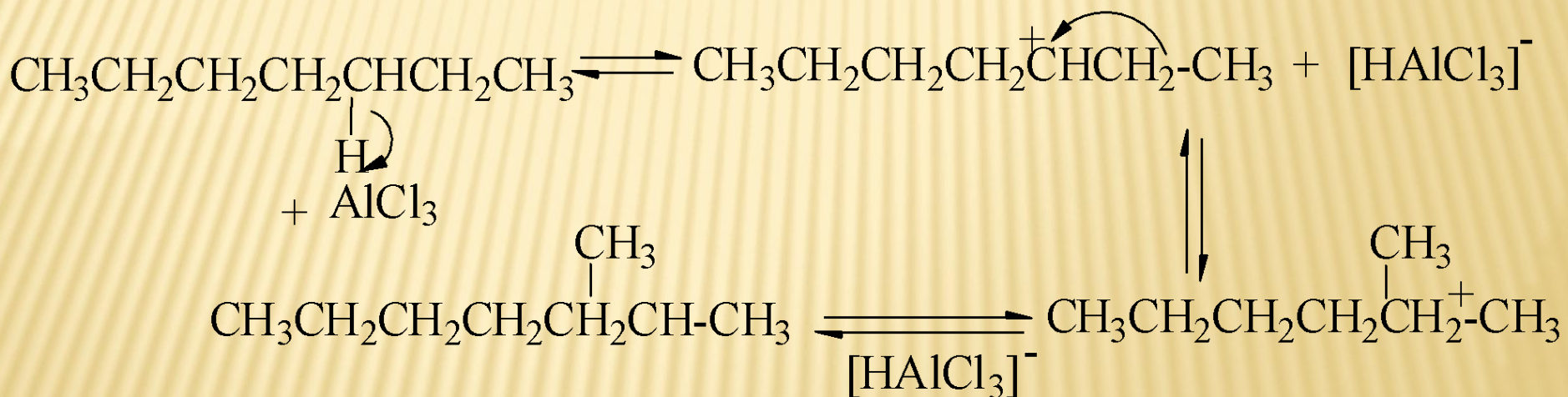
- каталитическое превращение газообразного олефина в жидкие непредельные олигомеры



**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ**

---

- Реакция перегруппировки *n*-парафинов в разветвленные изомеры.
- Исходное сырье для изомеризации – *n*-бутан, *n*-пентан и *n*-гексан
- Катализатор — хлорид алюминия или платиносодержащие, которые меньше корродируют аппаратуру.



**ИЗОМЕРИЗАЦИЯ**

- Представьте, что к концу года все природные запасы нефти будут исчерпаны. Предложите пути замены тех химических продуктов, которые получают из нефти. Можно ли исключить из нашего потребления некоторые из них?

**ЗАДАНИЕ**

---

# Щелочная очистка

- удаление сероводорода, диоксида углерода, низших меркаптанов, нефтяных кислот, кислых продуктов после сернокислотной очистки и других нежелательных примесей из нефтепродуктов.

# Демеркаптанизаци

- Щелочная очистка
- Абсорбцией моноэтаноламином
- С помощью солей, адсорбентов
- Окислительная демеркаптанизация, например, очистку плюмбитом натрия, гипохлоритом кальция, хлоридом меди.
- Гидрогенизационная очистка

Очистка газов

Очистка жидких фракций

**ОЧИСТКА НЕФТЕПРОДУКТОВ И ГАЗОВ**



## Депарафинизаци

- проводится с применением различных избирательных *растворителей* (ацетона, метилэтилкетона, дихлорэтана, жидкого сернистого ангидрида, сжиженного пропана, бензина и др.)
- *карбамида* в кристаллической форме, в водном или спиртовом растворе
- *адсорбентов* (молекулярных сит).

# Удаление аренов

- Сернокислотная очистка.
  - Под воздействием кислоты (92-98%-ной  $H_2SO_4$ ) в масляных фракциях протекают окисление и полимеризация смолисто-асфальтеновых веществ и сульфирование части ароматических и нафтеновых углеводородов.

# Очистка от непредельных соединений

- Сернокислотная очистка
- Каталитическое гидрирование
- Адсорбция

- методы, основанные на различных физических свойствах разделяемых веществ;
- методы, основанные на фазовых переходах первого рода;
- методы, основанные на применении химических реакций.

**МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ПРИНЦИПЫ ИХ ВЫБОРА**

- осаждение твердых частиц под действием инерционных сил,
- фильтрование твердых частиц,
- очистка газов от пыли промыванием,
- осаждение частиц в поле электростатических сил и др.

## **ПЕРВАЯ ГРУППА МЕТОДОВ**

---

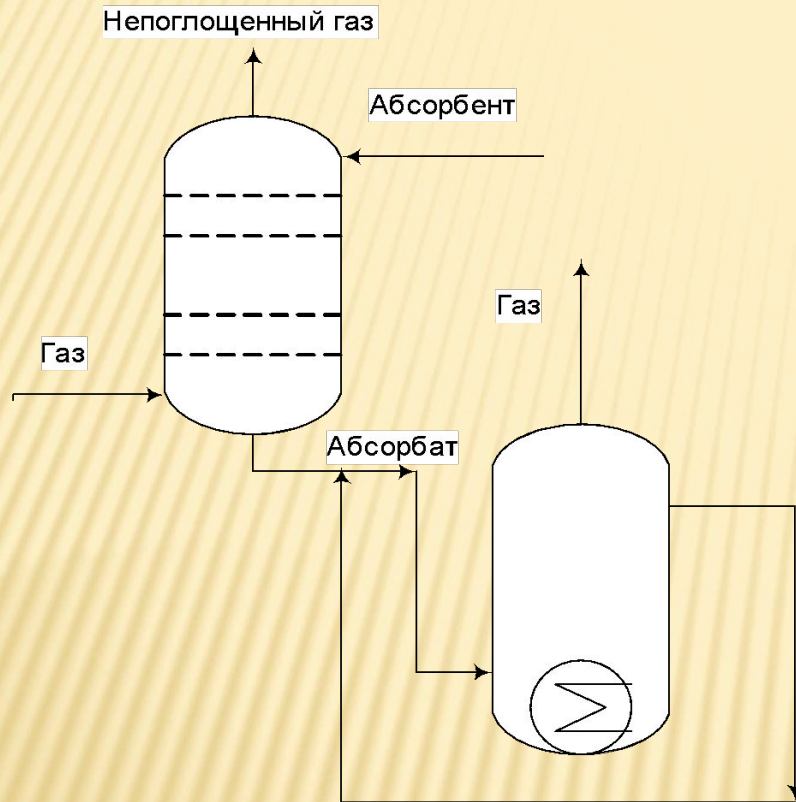
Смеси жидких продуктов	Дистилляция, различные виды ректификации, экстракция, кристаллизация, диффузия через мембраны.
Газовые или парогазовые смеси	Парциальная конденсация, различные виды ректификации, абсорбция, адсорбция, диффузия через пористые и непористые мембраны.
Растворы твердых продуктов	Экстракция, выпаривание, кристаллизация, адсорбция, диализ, электродиализ.
Смеси твердых продуктов	Кристаллизация и перекристаллизация из растворов, сублимация (возгонка), зонная плавка.

## **ВТОРАЯ ГРУППА**

- хемосорбция и все типы совмещенных реакционно-массообменных процессов, в которых сначала образуется новое соединение с веществами, подлежащими выделению, а потом это соединение разлагается с выделением целевого компонента.

- Учитывать свойства разделяемой смеси, ее агрегатное состояние, число фаз, степень идеальности;
  - возможность достижения заданного разделения, требуемой чистоты выделяемых веществ и выхода по целевым продуктам и фракциям; энергоемкость того или иного метода;
  - экологическую чистоту метода;
  - возможность организации непрерывного процесса разделения;
  - возможность выбора аппаратов необходимой единичной мощности;
  - простоту в управлении процессом разделения.
- ПРИНЦИПЫ ВЫБОРА МЕТОДА ОЧИСТКИ**



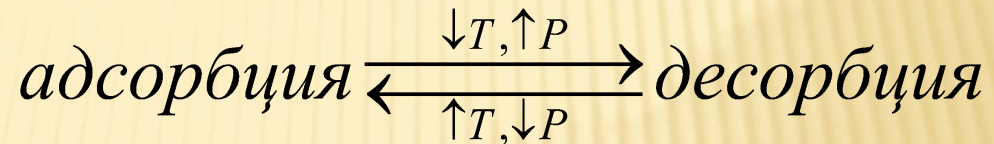


□ заключается в поглощении вещества (абсорбтива) на жидком поглотителе (абсорбент) и получают абсорбат

*абсорбция*  $\xrightleftharpoons[\uparrow T, \downarrow P]{\downarrow T, \uparrow P}$  *десорбция*

## АБСОРБЦИЯ

- это процесс поглощения газообразных веществ твердым поглотителем или адсорбентами.



- Адсорбция применяется главным образом при небольших концентрациях поглощаемого вещества в исходной смеси, когда требуется достичь практически полного извлечения адсорбтива.

**АДСОРБЦИЯ**

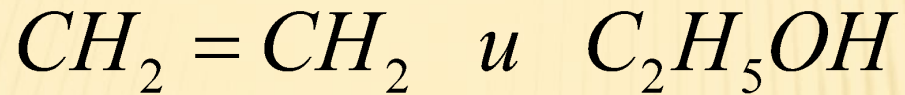
---

- Углеродные
  - Активные (активированные) угли
  - Углеродные волокнистые материалы
  - Некоторые виды твердого топлива
- Неуглеродные
  - Силикагели
  - Активный оксид алюминия
  - Алюмогели
  - Цеолиты
  - Глинистые породы

**АДСОРБЕНТЫ**

---

- Адсорбент – силикагель

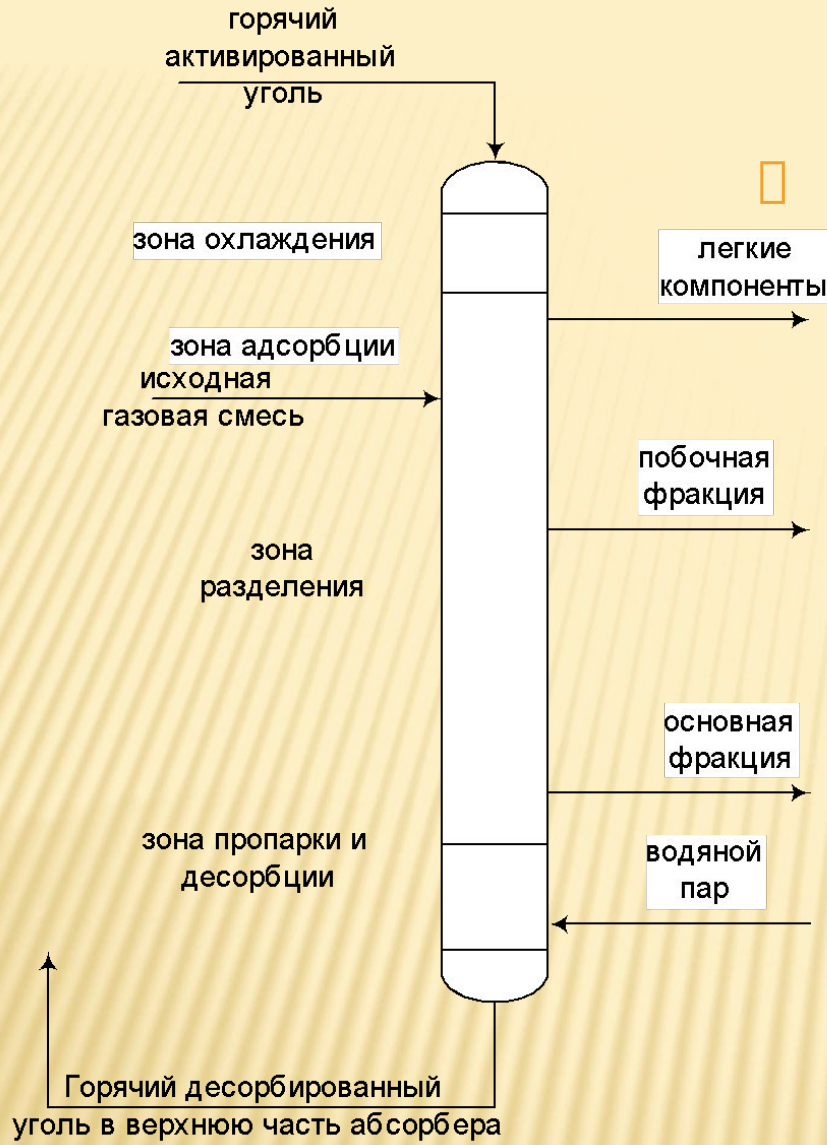


- Какое вещество будет сорбироваться?

**ПРИМЕР**

---

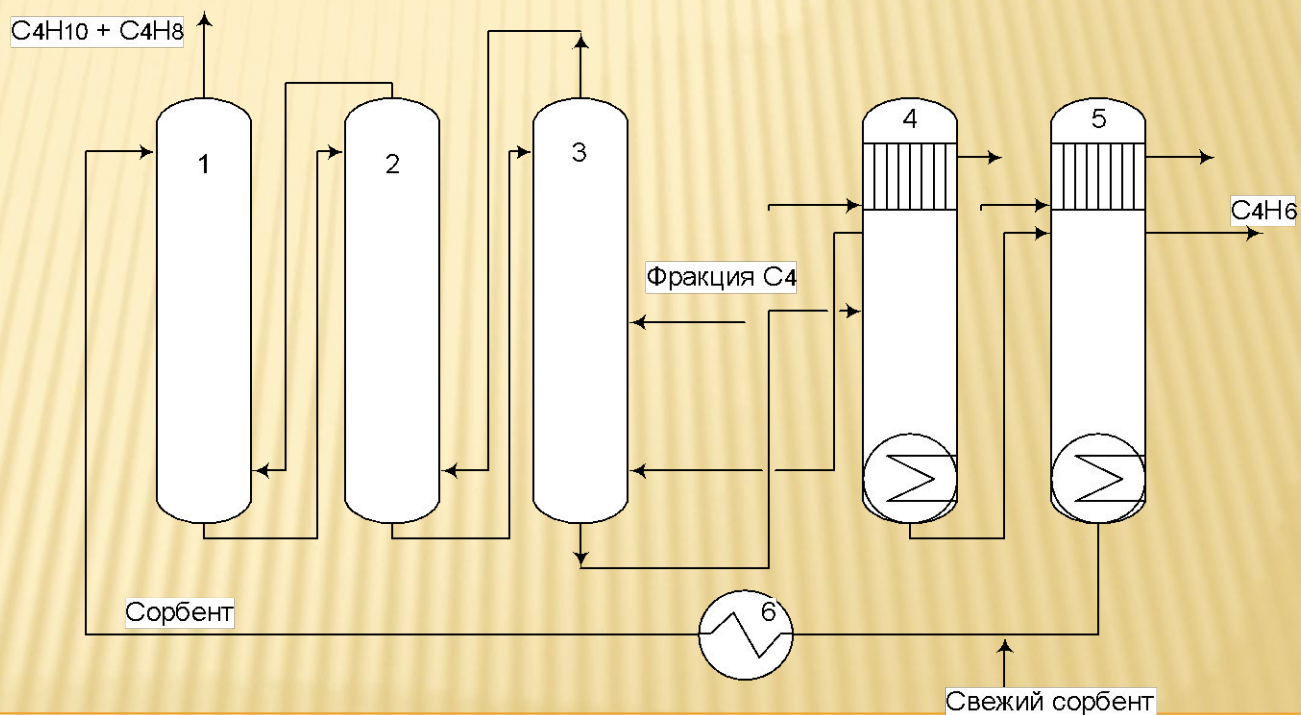
# Непрерывный процесс адсорбции на активированном угле



**ГИПЕРСОРБЦИЯ**

- Метод основан на том, что компонент смеси образует химическую связь с

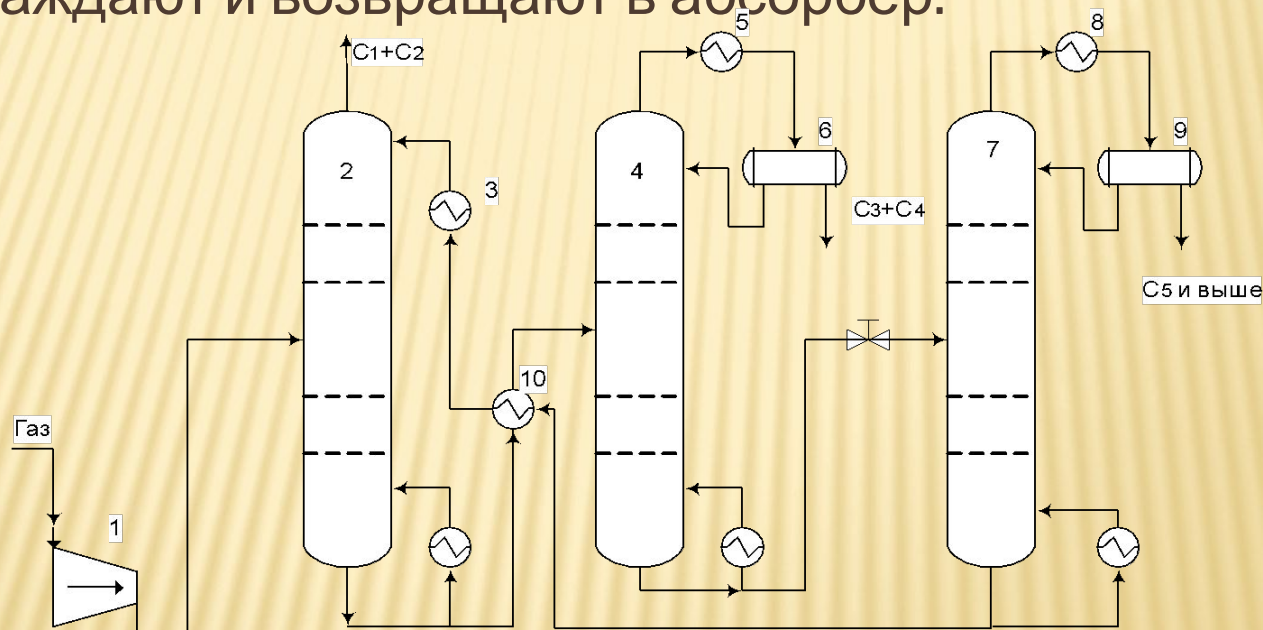
**ПОГЛОТИТЕЛЯМИ.**  
*сорбция*  $\xleftarrow{\downarrow T, \uparrow P}$   $\xrightarrow{\uparrow T, \downarrow P}$  *десорбция*



## **ХЕМОСОРБЦИЯ**



- Принцип этого метода состоит в том, что газ промывают в абсорбере под давлением и при охлаждении абсорбентом – «поглощающим маслом» (при этом извлекаются в основном углеводороды  $C_3-C_5$ ), а затем отгоняют растворенные в абсорбенте газы, которые после конденсации подвергают дальнейшей ректификации. Регенерированный абсорбент охлаждают и возвращают в абсорбер.



## МЕТОД АБСОРБЦИОННО-РЕКТИФИКАЦИОННЫЙ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗА

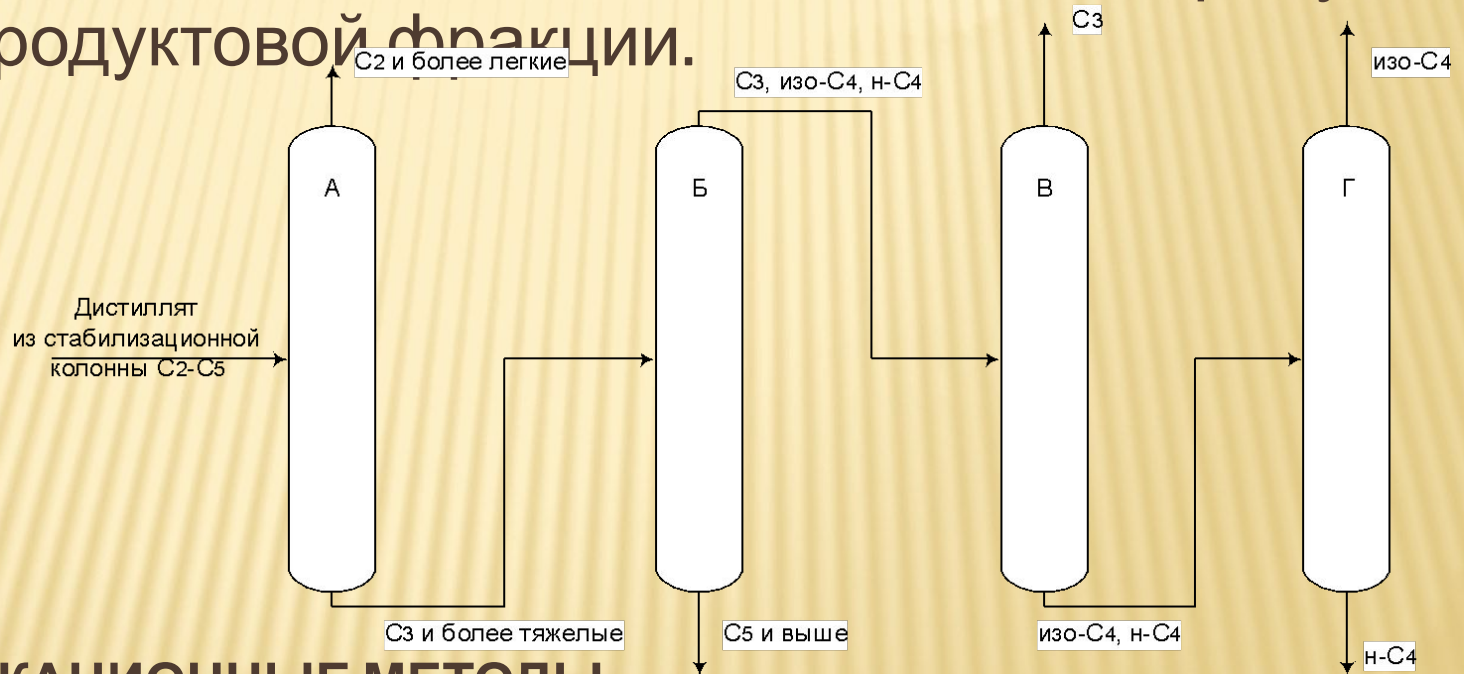
- Применяют для разделения зеотропных и азеотропных смесей.
- Существуют следующие виды ректификации:
  - обычная,
  - вакуумная,
  - азеотропная,
  - экстрактивная.

**РЕКТИФИКАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ**

---



- Для разделения зеотропных смесей методом ректификации обычно используют определенные последовательности ректификационных колонн, в каждой из которых осуществляется выделение отдельного продукта или продуктовой фракции.



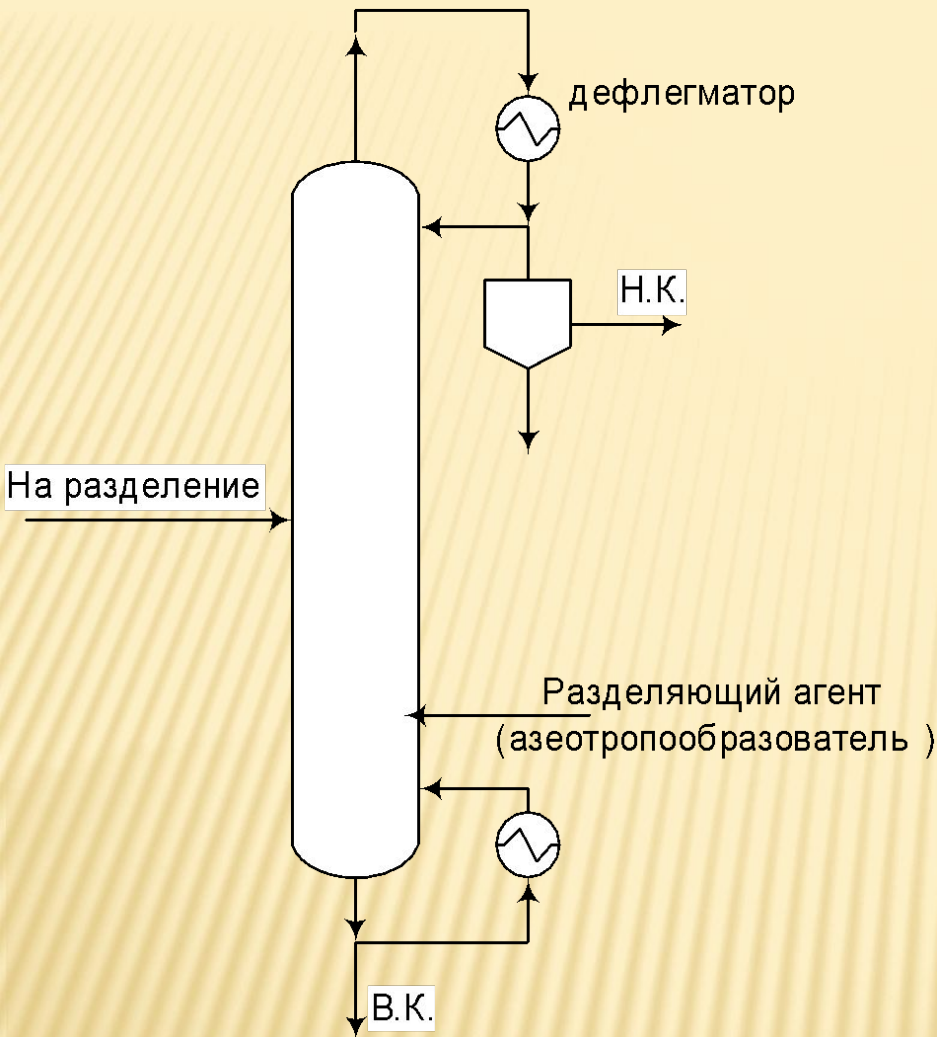
## РЕКТИФИКАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

- *Вакуумную ректификацию* используют для резкого уменьшения температуры кипения для нестабильных веществ.

- При *азеотропной* ректификации разделяющий агент образует азеотропную смесь с одним или несколькими компонентами исходной смеси, в виде которой он отгоняется из ректификационной колонны в качестве дистиллята.
- При *экстрактивной* ректификации разделяющий агент обладает меньшей относительной летучестью, чем компоненты исходной смеси, и не образует с ними азеотропных смесей. Он отводится из колонны с кубовым остатком.

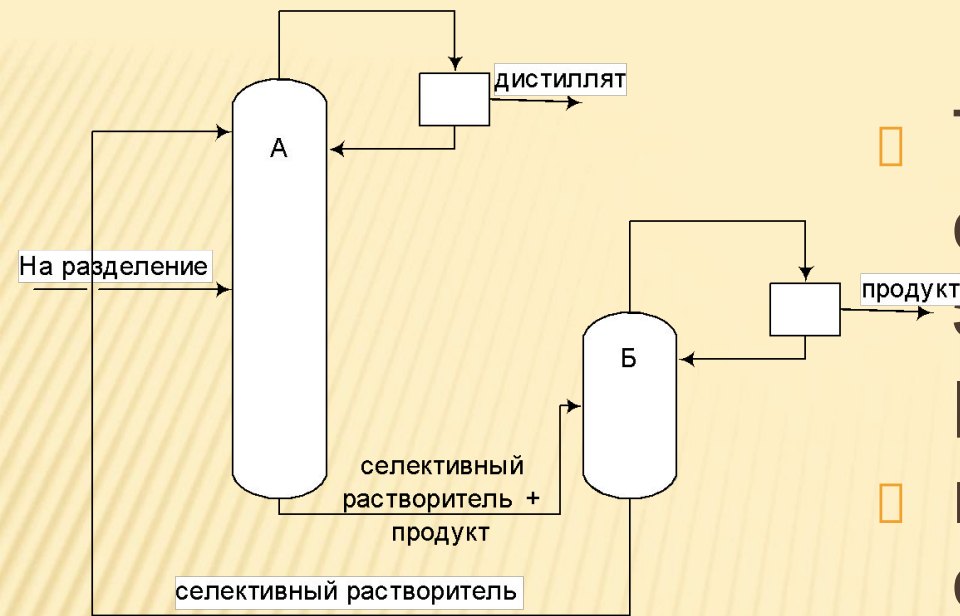
РЕКТИФИКАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

---



- Технологическое оформление азеотропной ректификации
- Для образования азеотропа выбирают полярные жидкости (амины, спирты, кетоны, вода).

## РЕКТИФИКАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ



- Технологическое оформление экстрактивной ректификации.
- применяют для отделения ароматических углеводородов от нафтенов и др. веществ, для отделения нафтенов от парафинов, а также и диолефинов от олефинов.

## РЕКТИФИКАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

- Задание
- Нарисовать схемы разделения следующей смеси: эфир ( $T_{\text{кип}} = 34 \text{ } ^\circ\text{C}$ ), этанол ( $T_{\text{кип}} = 78 \text{ } ^\circ\text{C}$ ), бутилацетат ( $T_{\text{кип}} = 126 \text{ } ^\circ\text{C}$ ).

- *Разделение с помощью **КОМПЛЕКСНЫХ соединений*** ( $\text{Me}_x(>\text{C}=\text{C}<)_y$  – жидкость,  $[\text{Me}(\text{основание})\text{олефин}]X$  – твердый продукт)
  - Многие органические соединения образуют комплексы с металлами.
  - *Разделение с помощью **соединений включений*** – это такие соединения, которые образуются не за счет образования химических связей, а за счет пустот в кристаллической решетке. Могут образовываться – аддукты, клатраты, **пласты**.
- ДРУГИЕ ВИДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ**