ПОДГОТОВКА И ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТИ

- Элементный состав
  - С 84–87 %, Н 12–14 %, S 0,1–5 %, O+N до 1,0 %.

Углеводородная часть

- ❖ парафины
- ❖ нафтены
- ❖ ароматические соединения

Неуглеводородная часть

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

Минеральная часть

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

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

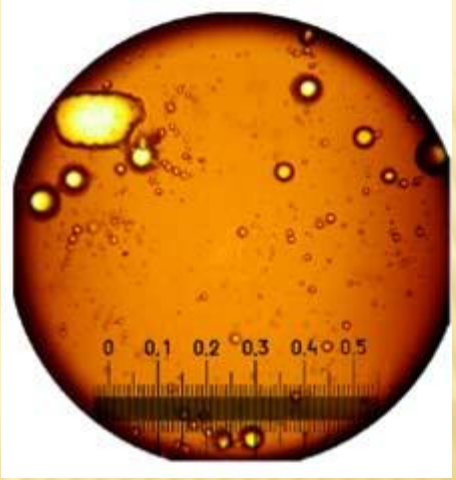
4. Нефтепереработка

1. Добыча

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

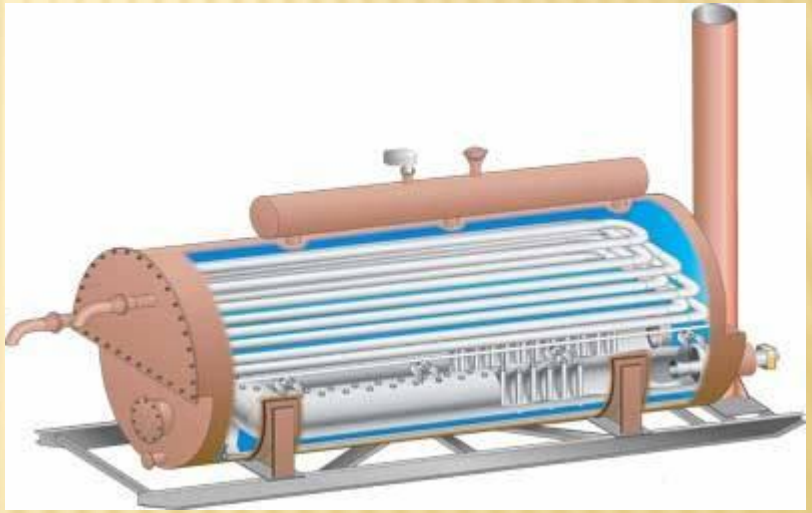
СТАБИЛИЗАЦИЯ НЕФТ

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

ПЕРВИЧНАЯ ПЕРЕГОНКА НЕФТИ (ПРЯМАЯ ГОНКА)

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

- Топливный
- Топливно-масляный
- Нефтехимический

- Одноступенчатые (АТ)
- Двухступенчатые (АВТ)

Продукты	Интервал температур кипения, ºС	Выход, % масс.
Первая ступень АВТ		
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
Вторая ступень АВТ (перегонка мазута)		
Веретенное масло	230–250	10–12
Машинное масло	260–305	5
Легкое цилиндровое масло	315–325	3
Тяжелое цилиндровое 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)

КРЕКИНГ

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

ЗАДАНИЕ

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

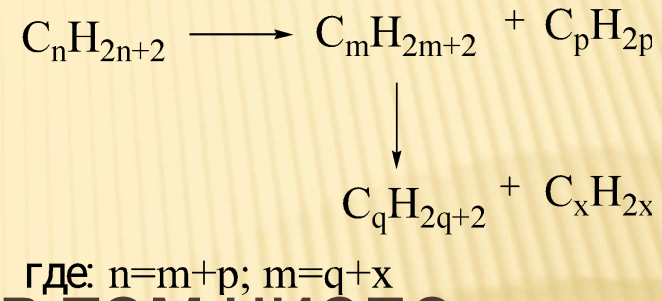
$$C_nH_{2n+2} > \Delta C_nH_{2n} > C_nH_{2n} > C_nH_{2n-6}$$

парафины > нафтены > олефины > ароматические

$$C_nH_{2n-6} > C_nH_{2n} > \Delta C_nH_{2n} > C_nH_{2n+2}$$

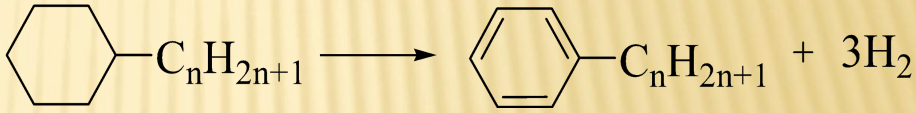
ароматические > олефины > нафтены > парафины

- Термическая деструкция алканов по схеме

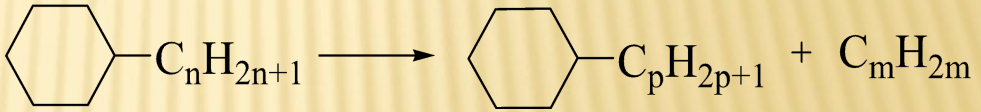


где: n=m+p; m=q+x

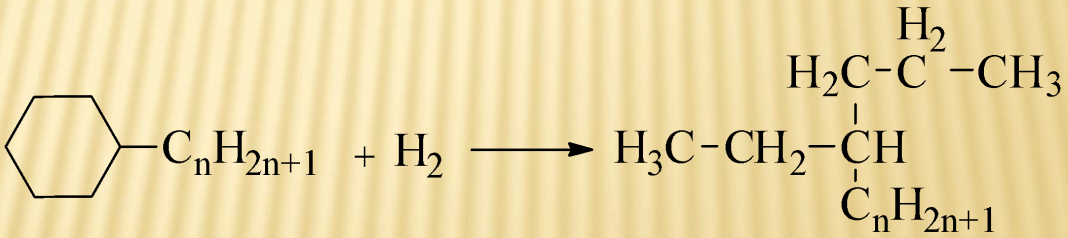
- Превращения нафтенов, в том числе реакции:
  - Дегидрирования



  - Деалкилирования



  - гидрирования с разрывом цикла



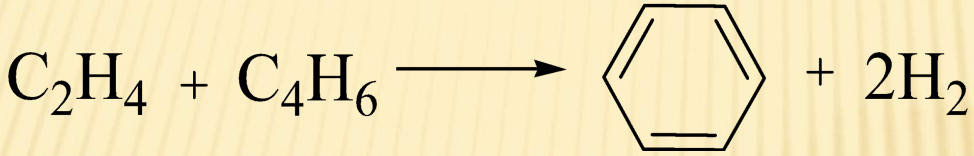
РЕАКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ КРЕКИНГЕ

Реакции углеводородов при крекинге

- Превращения алкенов, в том числе реакции:
  - Деструкции с образованием низших алкенов, алканов и алкадиенов $C_nH_{2n} \rightarrow C_mH_{2m+2} + C_pH_{2p-2}$
  - Изомеризации $R-C(H)=C(H)-CH_3 \longrightarrow R-C(CH_3)=CH_2$
  - Полимеризации $2C_nH_{2n} \rightarrow C_{2n}H_{4n}$

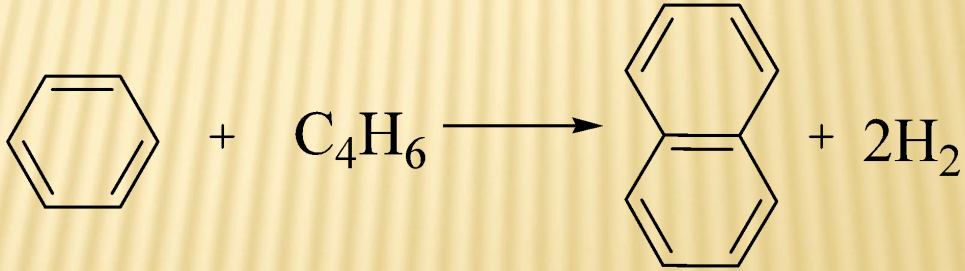
РЕАКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ КРЕКИНГЕ

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



- Деалкилирования

- Конденсации с алкадиенами



Целевой продукт пиролиза -- бензин

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

- 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

ГИДРОКРЕКИНГ

- проводится в среде водорода при высоких температуре (260 ° ÷ 450 °С) и давлении (5÷20 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)
  - деструктирующий и изомеризующий компонент – алюмосиликаты или цеолиты.

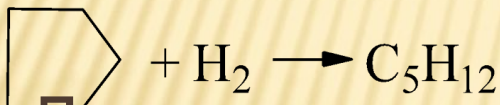
ГИДРОКРЕКИНГ

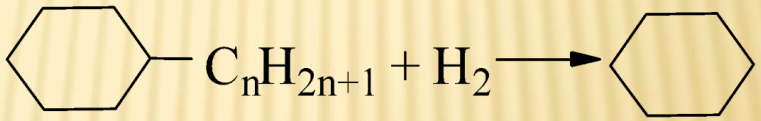
- Сырье
  - тяжелые нефтяные дистилляты (газойли прямой гонки и каталитического крекинга),
  - мазут,
  - гудрон
- Важнейшая *особенность* гидрокрекинга заключается в том, что в нем наряду с *реакциями распада* тяжелых углеводородов сырья, свойственными крекинг-процессу, протекают *реакции гидрирования*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

- Деструкция высокомолекулярных алканов и алкенов и дегидрирование продуктов деструкции: $C_nH_{2n+2} \longrightarrow C_mH_{2m+2} + C_pH_{2p}$

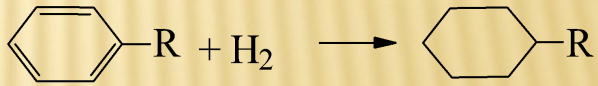
  $C_pH_{2p} + H_2 \longrightarrow C_pH_{2p+2}$ и окончательно

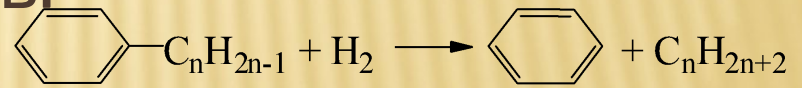
  $C_nH_{2n+2} + H_2 \longrightarrow C_mH_{2m-2} + C_pH_{2p+2}$
- Гидрирование алкенов сырья $C_nH_{2n} + H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2}$
- Изомеризация алканов: $н\text{-}C_nH_{2n+2} \longrightarrow изо\text{-}C_nH_{2n+2}$
- Распад, дециклизация (гидрогенолиз) и деалкилирование нафтенов, например:





- Деалкилирование и гидрирование ароматических углеводородов:



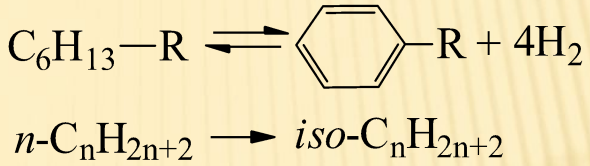


ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИЯ ПРИ ГИДРОКРЕКИНГЕ

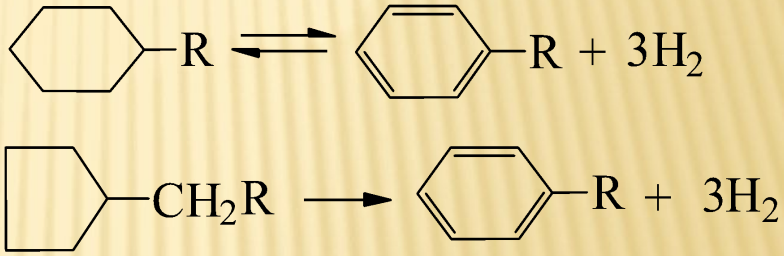
КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ

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

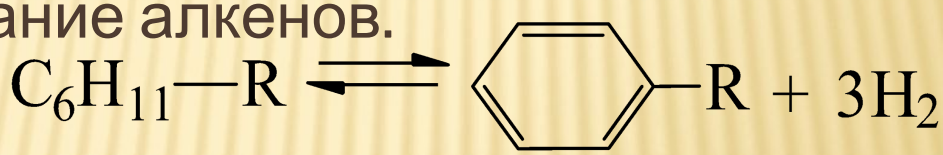
- Дегидроциклизация и изомеризация алканов.



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

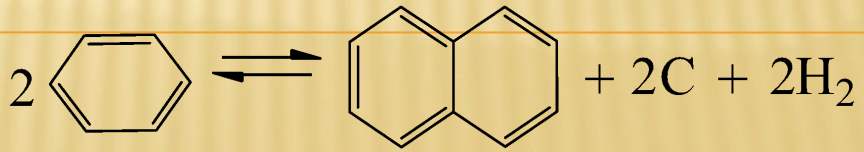


- Циклодегидрирование алкенов.



- Деалкилирование и дегидроконденсация ароматических углеводородов.

РЕАКЦИИ РИФОРМИНГА



РИФОРМИНГ

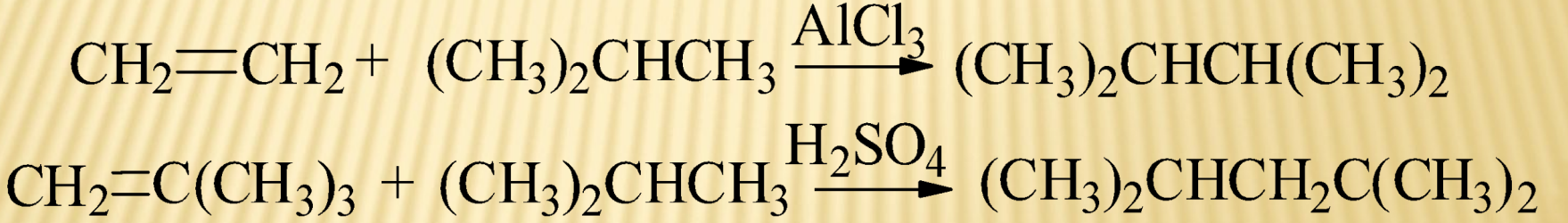
- Так как высокая закоксованность катализатора вызывает необходимость его регенерации, то в зависимости от давления, процесс риформинга может проводиться в двух технологических вариантах:
  - без регенерации катализатора и
  - с регенерацией катализатора (ультраформинг)

Катализаторы риформинга

- 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.

АЛКИЛИРОВАНИЕ

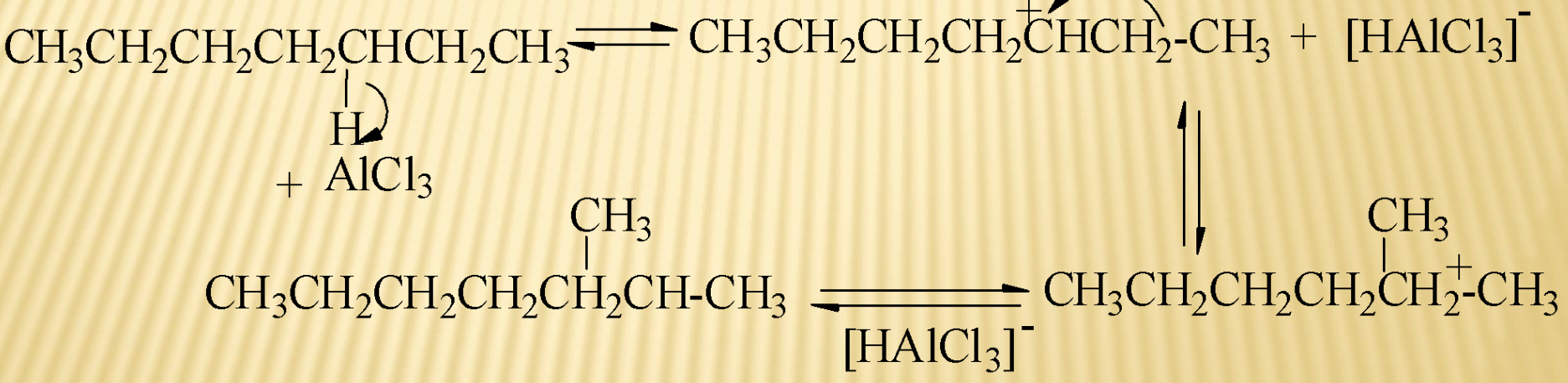
- Реакция между олефином (например, этиленом или изобутиленом) и парафином (например, изобутаном), приводящую к образованию более тяжелых соединений разветвленной структуры, обладающих высоким октановым числом.



- каталитическое превращение газообразного олефина в жидкие непредельные олигомеры

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

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



ИЗОМЕРИЗАЦИЯ

ЗАДАНИЕ

- 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?

Щелочная очистка

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

Демеркаптанизация

- 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

Депарафинизация

- 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 НЕФТЕПРОДУКТОВ

Очистка от непредельных соединений

- Сернокислотная очистка
- Каталитическое гидрирование
- Адсорбция

Методы разделения и принципы их выбора

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

ПЕРВАЯ ГРУППА МЕТОДОВ

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

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

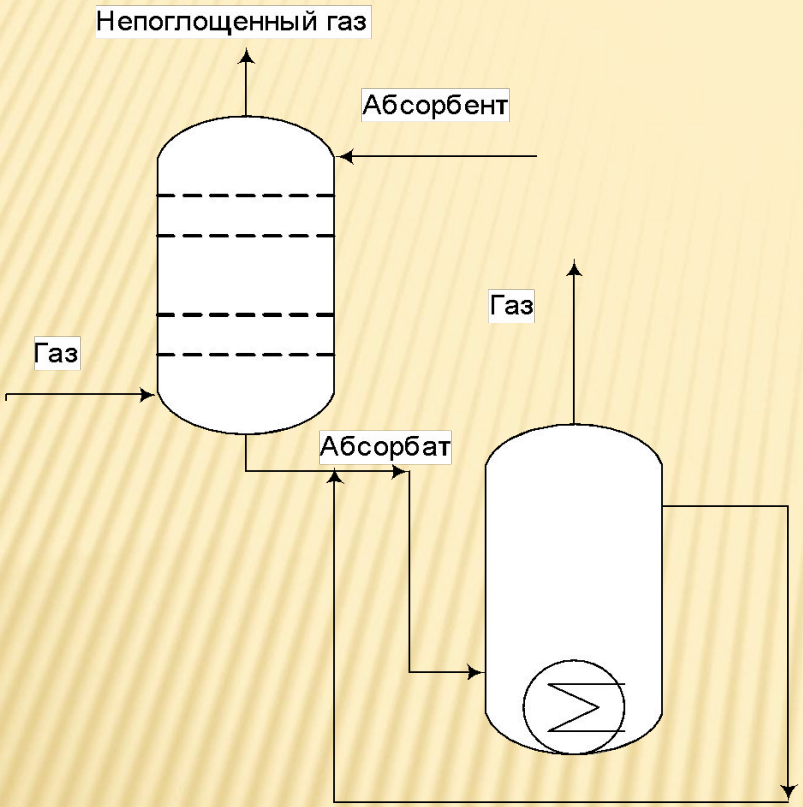
- хемосорбция и все типы совмещенных реакционно-массообменных процессов, в которых сначала образуется новое соединение с веществами, подлежащими выделению, а потом это соединение разлагается с выделением целевого компонента.

ТРЕТЬЯ ГРУППА

- 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

АБСОРБЦИЯ

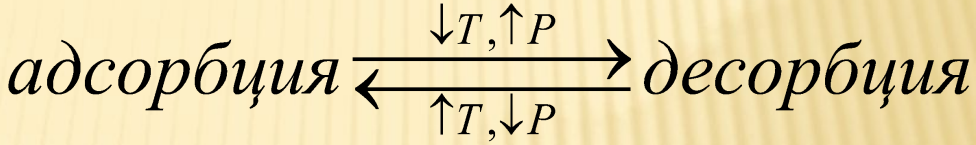


- заключается в поглощении вещества (абсорбтива) на жидком поглотителе (абсорбент) и получают абсорбат

$$абсорбция \underset{\uparrow T,\downarrow P}{\overset{\downarrow T,\uparrow P}{\rightleftarrows}} десорбция$$

АДСОРБЦИЯ

- 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.

АДСОРБЕНТЫ

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

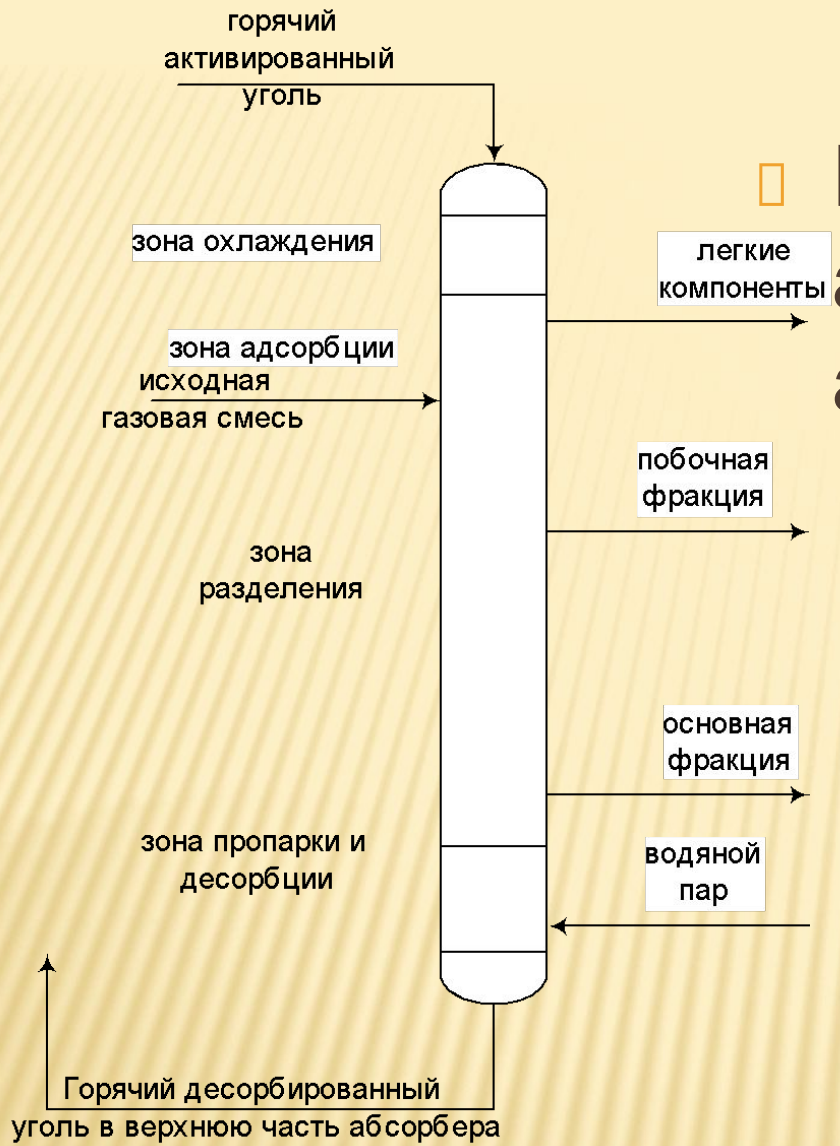
ПРИМЕР

- Адсорбент – силикагель

$$CH_2 = CH_2 \quad и \quad C_2H_5OH$$

$$CH_3 - CH_3 \quad и \quad C_2H_5OH$$

- Какое вещество будет сорбироваться?

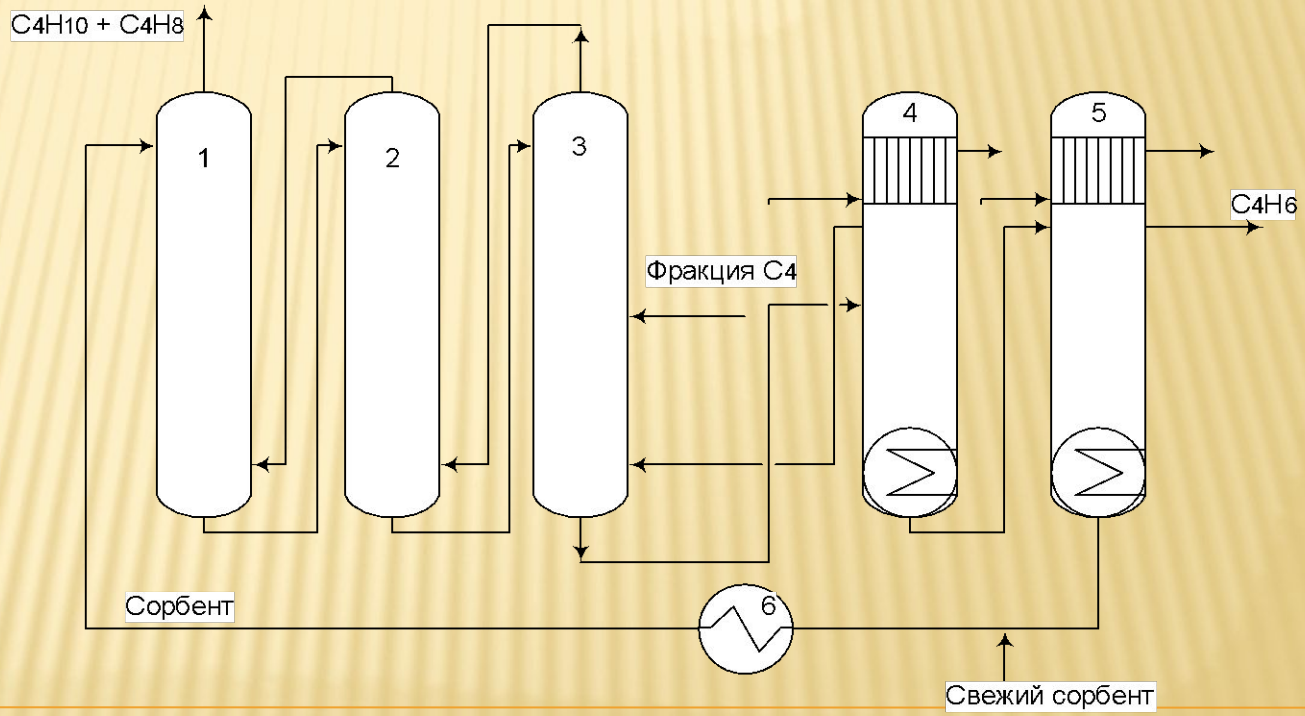


- Непрерывный процесс адсорбции на активированном угле

ГИПЕРСОРБЦИЯ

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

$$\text{сорбция} \underset{\uparrow T,\downarrow P}{\overset{\downarrow T,\uparrow P}{\rightleftarrows}} \text{десорбция}$$

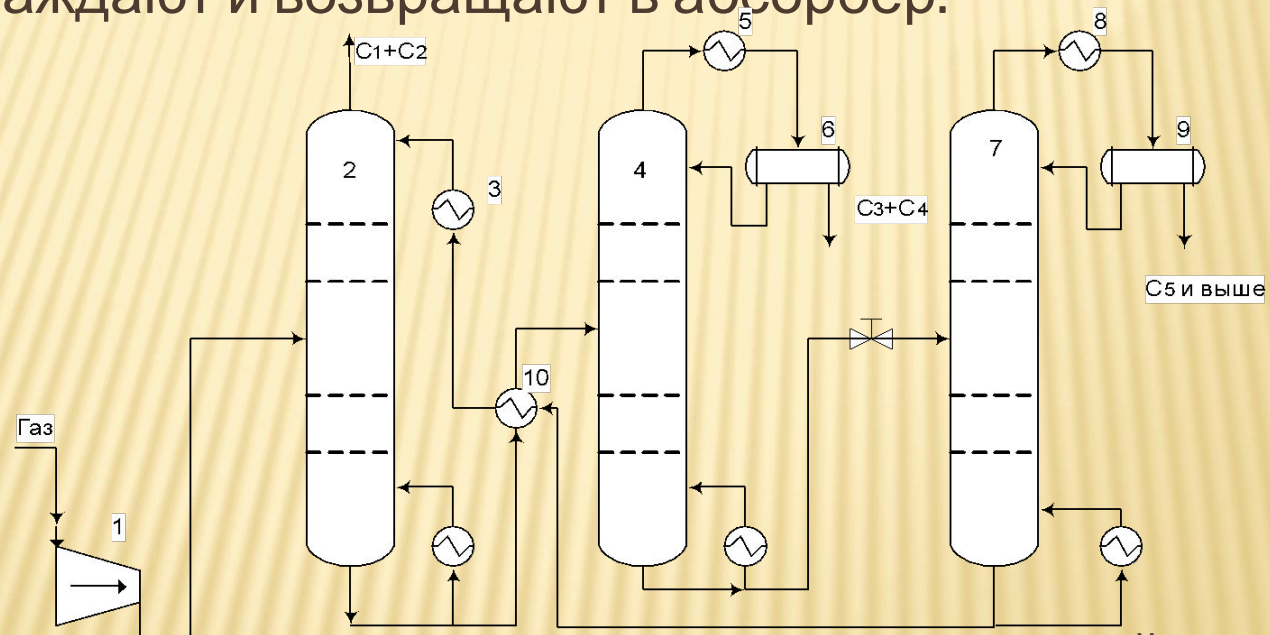


ХЕМОСОРБЦИЯ

$$(CH_3COO)_2Cu(NH_3)_4 + C_4H_6 \rightarrow (CH_3COO)_2Cu(NH_3)_3 \cdot C_4H_6 + NH_3$$

МЕТОД АБСОРБЦИОННО-РЕКТИФИКАЦИОННЫЙ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗА

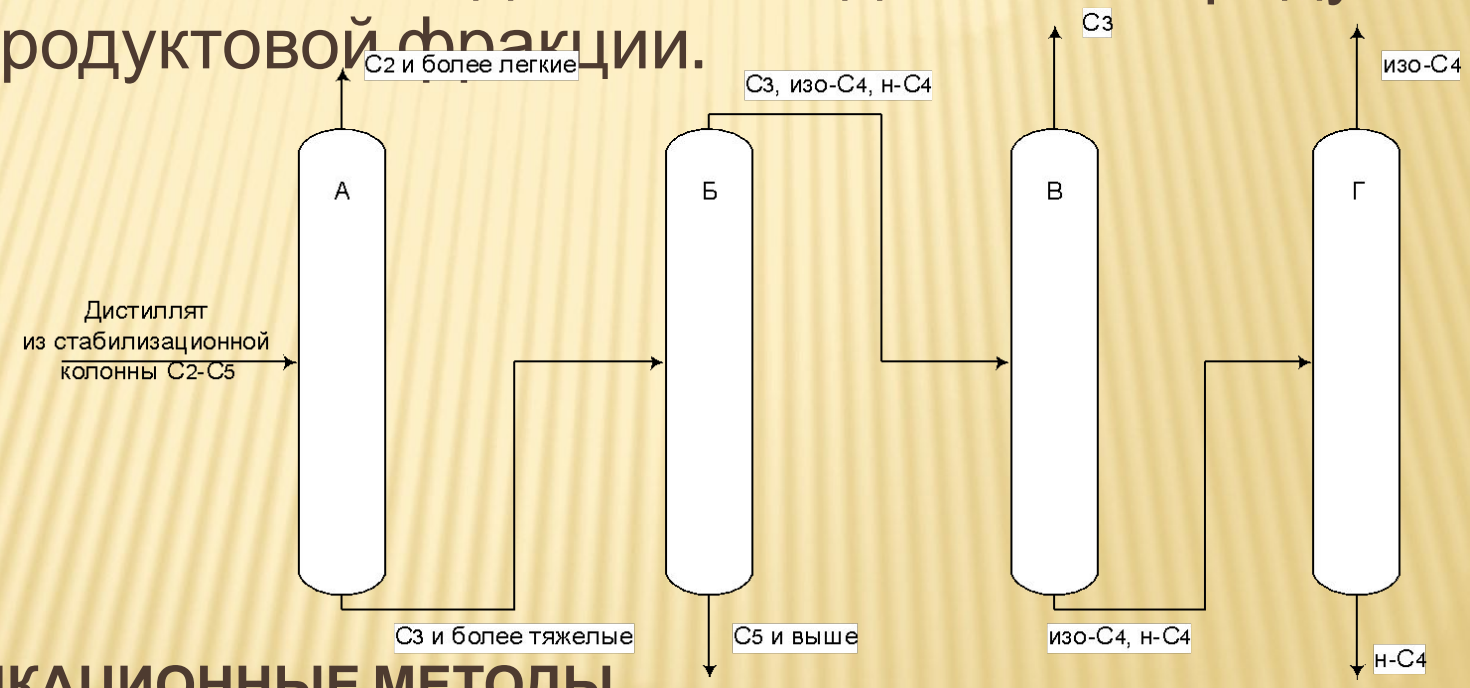
- Принцип этого метода состоит в том, что газ промывают в абсорбере под давлением и при охлаждении абсорбентом – «поглотительным маслом» (при этом извлекаются в основном углеводороды C_3-C_5), а затем отгоняют растворенные в абсорбенте газы, которые после конденсации подвергают дальнейшей ректификации.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



РЕКТИФИКАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

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

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



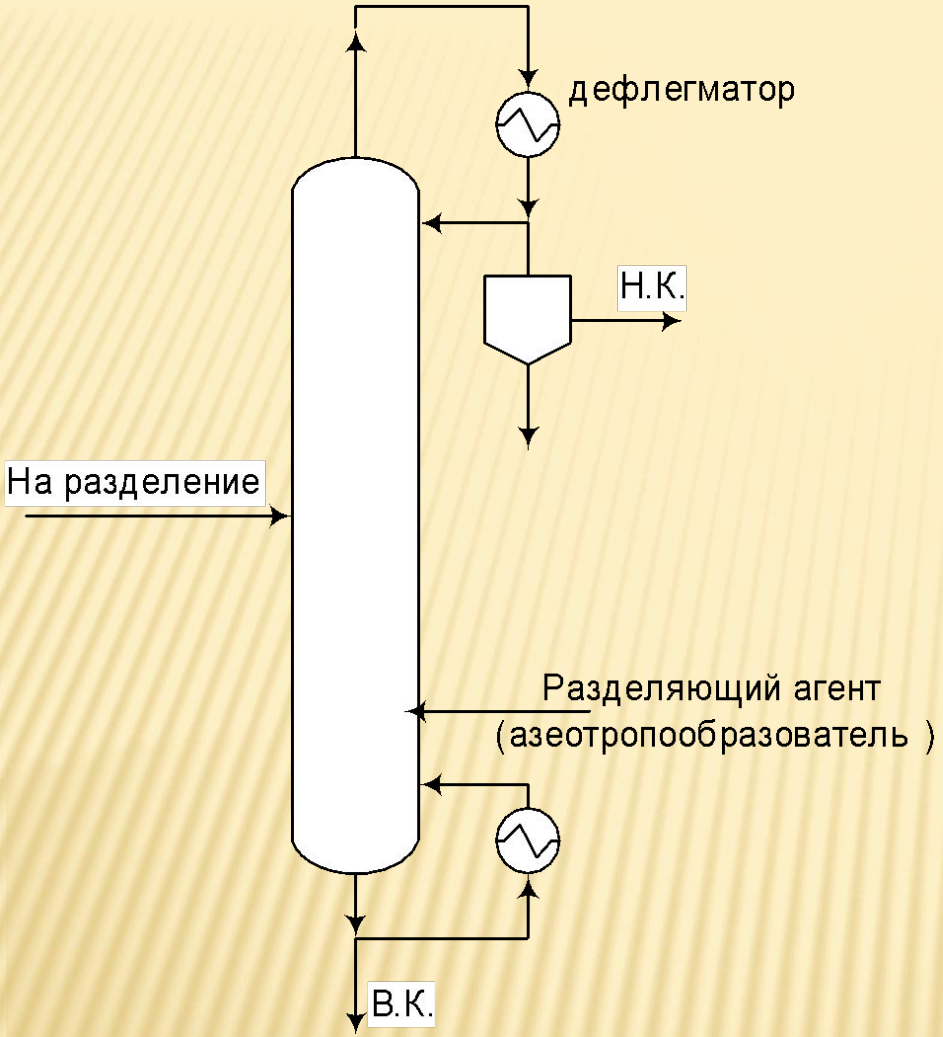
РЕКТИФИКАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

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

РЕКТИФИКАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

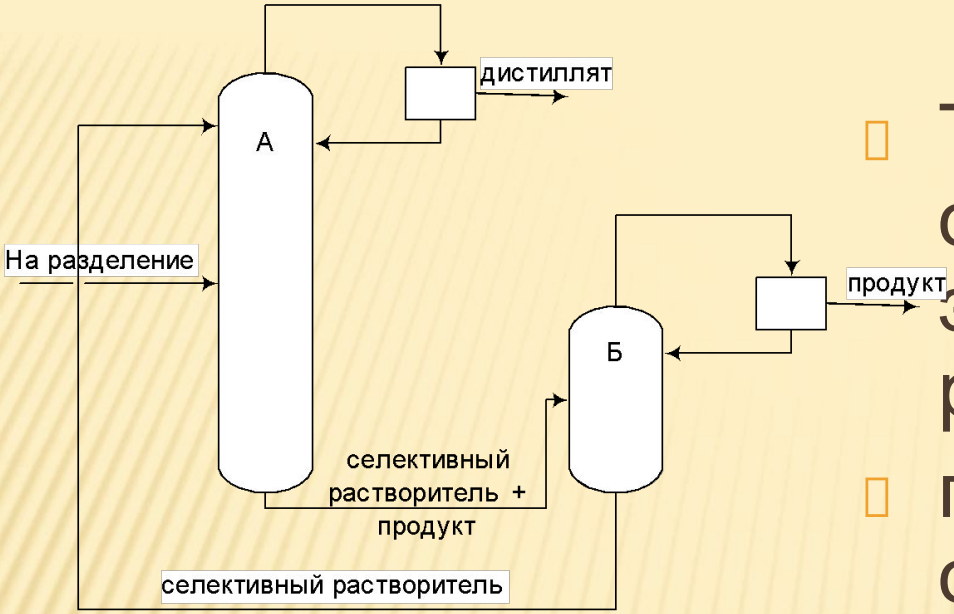
РЕКТИФИКАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

- При *азеотропной* ректификации разделяющий агент образовывает 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 образовывает с ними азеотропных смесей. Он отводится из колонны с кубовым остатком.



- 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 ($T_{кип}$=34 °С), этанол ($T_{кип}$=78 °С), бутилацетат ($T_{кип}$=126 °С).

РЕКТИФИКАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

ДРУГИЕ ВИДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

- *Разделение с помощью комплексных соединений* ($Me_x(>C=C<)_y$ – жидкость, [Me(основание)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.