

Переработка жидкого топлива

Свойства нефти

- Маслянистая жидкость
- Плотность 0,82-0,90 г/м³
- Температура затвердевания от – 20 до +20⁰С
- Цвет от темно-коричневого до темно-бурого

Элементный состав

- Углерод 84-87
- Водород 12—14% ,
- Сера 0,1 — 5% ,
- Кислород и азот (в сумме) до 1,0%.

Углеводородная часть-

Это раствор газообразных и твердых углеводородов в смеси жидких углеводородов различной природы и сложности.

- **Низкомолекулярная часть нефти** (перегоняется до 350°С) - вещества с M 250—300 (алканы, моно-, би- и трициклические нафтены, моно- и бициклические ароматические углеводороды)
- **Высокомолекулярная часть нефти** (перегоняется выше 350°С)- вещества с M 300 до 1000 (высокомолекулярные алканы, моно- и полициклические нафтены с боковыми цепями, ароматические углеводороды с боковыми цепями, конденсированные многоядерные соединения и полициклические углеводороды смешанного строения).

По преобладанию класса УВ :

- парафиновые,
- парафино-нафтеновые,
- нафтеновые,
- парафино-нафтено-ароматические,
- нафтено-ароматические,
- ароматические

Неуглеводородная часть нефти

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

По содержанию серы

- малосернистые (с содержанием до 0,5%),
- сернистые (с содержанием от 0,5 до 2,0%) и
- высокосернистые (с содержанием выше 2,0%).

Способы добычи нефти

- **фонтанный** (при высоком давлении нефть поступает из недр земли под собственным давлением)
- **компрессорный** (при малом давлении нефть извлекают методом газлифта путем накачивания в кольцевое пространство между трубами природного газа под давлением до 5 Мпа)
- **глубинно-насосный** (при глубоком залегании нефти и низком давлении в пластах нефть извлекают с помощью поршневого насоса, опущенного в скважину).

Нефтепродукты

Моторные топлива

- карбюраторное для поршневых двигателей с зажиганием от электрической искры (автомобильные и тракторные бензины);
- дизельное для поршневых дизельных двигателей с воспламенением от сжатия (дизельное топливо).

Нефтепродукты

- **Котельные топлива** для топок паровых котлов, генераторных установок, металлургических печей (мазут, гудрон).
- **Реактивное топливо** для авиационных реактивных и газотурбинных двигателей (авиокеросины).

Нефтепродукты

- **Смазочные масла** для смазки трущихся деталей машин с целью уменьшения трения и отвода тепла (моторное, промышленное, турбинное, компрессионное, цилиндровое масла).

Нефтепродукты

- **Консистентные смазки** для уменьшения трения между деталями, защиты от коррозии, герметизации соединений, содержащие загустители (мыла, церезин, силикаты).
- **Продукты, используемые для нефтехимического синтеза** (мазут, широкая фракция и др.).

Детонация

- особый ненормальный режим сгорания топлива в двигателе, при котором часть топливной смеси, находящаяся перед фронтом пламени, воспламеняется мгновенно, в результате чего скорость распространения пламени достигает 1500—2500 м/с.

Октановое число (ОЧ)

- условная единица измерения детонационной стойкости, численно равная содержанию в объемных процентах изооктана (2,2,4-триметилпентана) в смеси с н-гептаном, которая детонирует при той же степени сжатия в цилиндре карбюраторного двигателя, что и топливо.

- ОЧ $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$ принимается равным 100
- ОЧ н-гептана $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_5\text{-CH}_3$ принимается равным 0.

Октановое число повышается с увеличением молярной массы:



- 0

26

93

125

Октановое число повышается с увеличением степени разветвленности углеродной цепи:

- $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$ 0
- $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 89
- $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ 104

- Октановое число повышается при переходе от алканов к алкенам, нафтенам и ароматическим углеводородам с одинаковым числом углеродных атомов:



26



63



77



106 .

Первичная переработка нефти

- разделение её на отдельные фракции (дистилляты), каждая из которых представляет смесь углеводородов. Первичная переработка является **физическим процессом** и не затрагивает химической природы и строения содержащихся в нефти соединений.

Вторичная нефтепереработка

- разнообразные процессы переработки нефтепродуктов, полученных методом прямой гонки. Эти процессы сопровождаются деструктивными превращениями содержащихся в нефтепродуктах углеводородов и изменением их природы, то есть **являются химическими процессами.**

Классификация вторичных процессов переработки

по назначению на:

- процессы, проводимые с целью повышения выхода легко-кипящих 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)

Классификация вторичных процессов переработки

по условиям протекания на:

- термические процессы, протекающие под воздействием высоких температур и давлений;
- каталитические процессы, протекающие под воздействием высоких температур в присутствии катализаторов;

Классификация вторичных процессов переработки

По состоянию перерабатываемого сырья на:

- процессы в жидкой фазе;
- процессы в паровой фазе.

Общая схема переработки нефти



Подготовка нефти к переработке

- удаление попутных (растворенных в нефти) газов или стабилизация нефти;
- обессоливание нефти;
- обезвоживание (дегидратация) нефти.

Стабилизация нефти

- процесс выделения легких углеводородов $C_1—C_4$ из нефти в виде попутного газа называется *стабилизацией* нефти.
- Осуществляется на газоперерабатывающих заводах или
- многоступенчатой сепарацией в сепараторах-газоотделителях (траппах), в которых последовательно снижаются давление и скорость потока нефти.

Обессоливание

- Осуществляется многократной промывкой нефти водой для удаления из нее солей
- содержание хлоридов металлов в нефти снижается на первой стадии до 0,5— 1,0% и 100—1800 мг/л соответственно, и на второй стадии до 0,05—0,1% и 3—5 мг/л.

Обезвоживание

ИСПОЛЬЗУЮТСЯ

- *механические (отстаивание),*
- *термические (нагревание),*
- *химические и*
- *электрические методы.*

Химический метод обезвоживания

- Нефтяную эмульсию обрабатывают деэмульгаторами - неионогенными ПАВ типа защитных коллоидов: оксиэтилированные жирные кислоты, метил- и карбоксиметилцеллюлоза, лигносульфонические кислоты

Электротермохимический метод обессоливания

- разрушение нефтяной эмульсии происходит в аппаратах — электродегидрататорах под воздействием переменного тока напряжением 30—45 кВ, что вызывает передвижение и слипание капель воды, содержащих соли, и ее отделение от нефти

Первичная перегонка нефти

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

В соответствии с назначением получаемых дистиллятов различают три варианта прямой гонки:

- **топливный процесс** (получение различных видов топлив);
- **топливно-масляный процесс** (получение топлив и масел);
- **нефтехимический процесс** (получение сырья для химического производства).

В зависимости от глубины переработки нефти установки прямой гонки делятся на:

- **одноступенчатые**, работающие при атмосферном давлении (АТ), и
- **двухступенчатые** (атмосферно-вакуумные АВТ), в которых одна ступень работает при атмосферном давлении, а другая при остаточном давлении 5—8 кПа.

Продукты прямой гонки

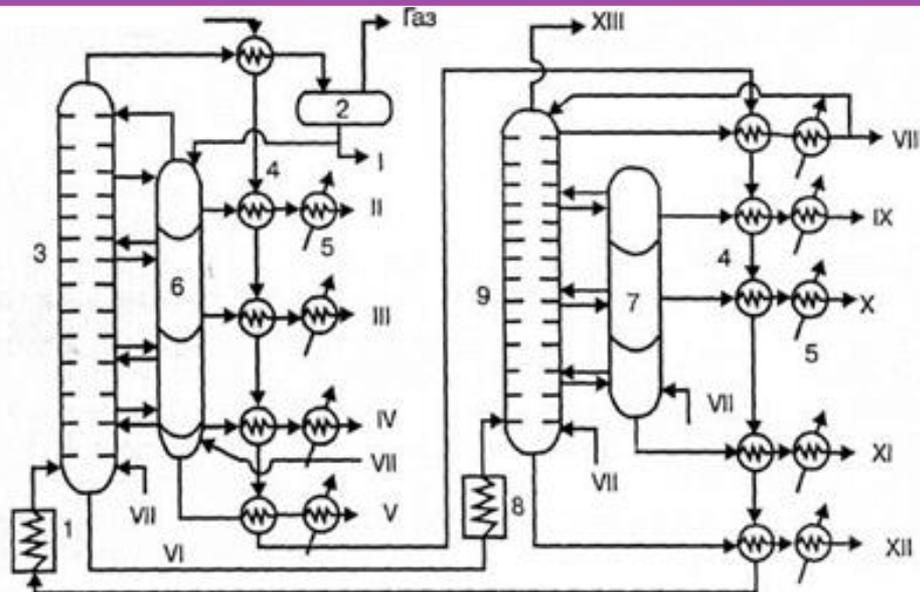
На установках АТ:

- моторные топлива (бензин, авиационный керосин),
- дизельное топливо и
- мазут

На установках АВТ перегоняют мазут:

- смазочные масла
- остаток — гудрон

Технологическая схема установки АВТ



1 — трубчатая печь подогрева нефти, 2 — сепаратор газа, 3 — ректификационная колонна атмосферного давления, 4 — теплообменники-конденсаторы, 5 — холодильники, 6, 7 — отпарные колонны, 8 — трубчатая печь подогрева мазута, 9 — вакуумная ректификационная колонна. I — бензин, II — лигроин, III — керосин, IV — дизельное топливо, V — газойль, VI — мазут, VII — пар, VIII — веретенное масло, IX — машинное масло, X — легкое цилиндрическое масло, XI — тяжелое цилиндрическое масло, XII — гудрон, XIII — газы

Состав продуктов прямой гонки

Продукты	Интервал температур кипения, °С	Выход, %
<i>Первая 1 ступень АВТ</i>		
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
<i>Вторая ступень АВТ (перегонка мазута)</i>		
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

Крекинг нефтепродуктов

Виды крекинг-процесса

Крекинг

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

Классификация крекинга

Термический

- проводится при температурах от 420 до 550°С и давлениях до 5 Мпа
- используется для получения котельного топлива из гудрона (висбрекинг), высокоароматизированного сырья, сырья для технического углерода (сажи), α -олефинов для производства моющих веществ.

Каталитический

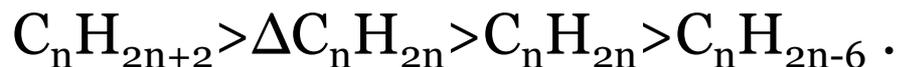
- Используется для получения светлых нефтепродуктов, в том числе бензина

Преимущества каталитического крекинга

- высокая скорость превращений углеводородов и, как следствие, более мягкие условия процесса и меньшие энергозатраты;
- увеличенный выход товарных продуктов, в том числе высокого качества (октановое число, стабильность);
- возможность проведения процесса в заданном направлении и получение продуктов определенного состава;
- использование сырья с высоким содержанием серы вследствие гидрирования сернистых соединений и выведения их в газовую фазу

Термохимические закономерности превращения УВ

- При низкой температуре (298°K) углеводороды различных классов, но с одинаковым числом углеродных атомов в молекуле, по уменьшению их стабильности располагаются в ряд (ряд термической устойчивости)



- Термодинамическая устойчивость углеводородов всех классов понижается с ростом температуры, но в различной степени, поэтому при температуре крекинга положение углеводородов в ряду термической устойчивости меняется



- Термическая устойчивость углеводородов одного класса падает с увеличением их молекулярной массы (числа атомов углерода)

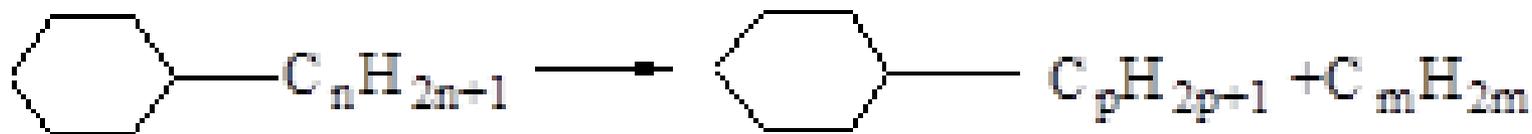
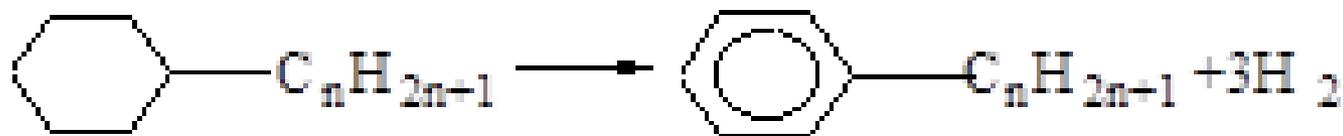
- в первую очередь деструкции подвергаются алканы и нафтены преимущественно с высокой молекулярной массой,
- наиболее устойчивыми являются ароматические углеводороды и алкены.
- В результате в продуктах крекинга накапливаются ароматические углеводороды и низшие алкены, которые затем вступают во вторичные реакции полимеризации.

Химизм термического крекинга

- Термическая деструкция алканов

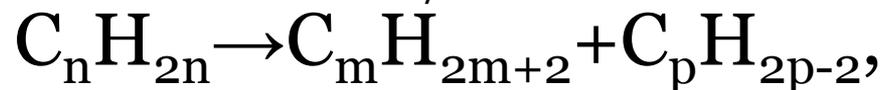
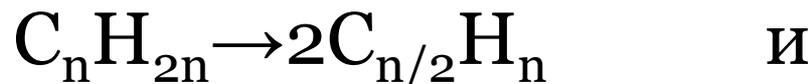


- Превращения нафтенов



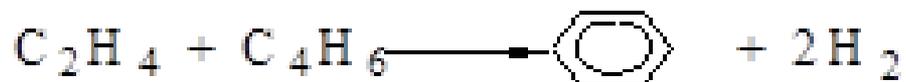
Превращения алкенов

- деструкции с образованием низших алкенов, алканов и алкадиенов

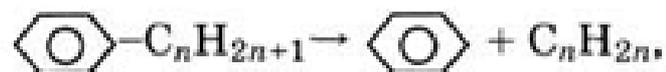


- полимеризации $C_n H_{2n} \rightarrow C_{2n} H_{4n}$

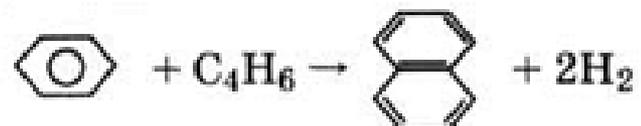
- Синтез и превращения ароматических углеводородов***



деалкилирования



конденсации с алкадиенами



*Каталитический крекинг
нефтепродуктов*

Особенности каталитического крекинга

- высокая скорость процесса, в 500—4000 раз превышающая скорость процесса термического крекинга;
- увеличенный выход бензинов с большим содержанием изоалканов и малым содержанием алкенов, характеризующихся высоким октановым числом и стабильностью при хранении;
- большой выход газообразных продуктов, содержащих углеводороды $C_1—C_4$, являющихся сырьем для органического синтеза.

Установки каталитического крекинга

- периодического действия со стационарным слоем катализатора;
- непрерывного действия с движущимся слоем катализатора;
- *непрерывного действия с кипящим слоем микросферического или пылевидного катализатора*

Сырье для каталитического крекинга

- широкая фракция прямой гонки мазута;
- соляровая фракция термического крекинга;
- газойль коксования нефтяных остатков.



Выход и состав продуктов каталитического крекинга

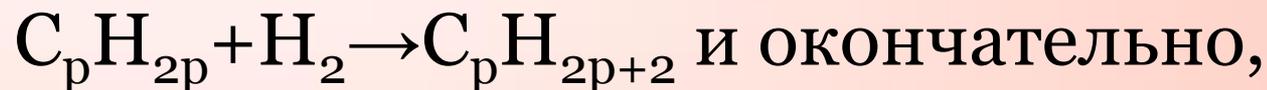
Продукт	Выход, % массовых от сырья	Состав отбираемой фракции	Температура, °С
Крекинг -газ	10—20	Углеводороды C ₃ —C ₅ 80%, из них изостроения до 40%	
Крекинг-бензин	30—55	Изоалкены 25 %, изоалканы до 55%, ароматические углеводороды 20-30%	до 195
Дизельное топливо	25—30	Ароматические углеводороды 40—80%	195-350
Широкая фракция	5—20	Конденсированные углеводороды 40—60%	350

Гидрокрекинг нефтепродуктов

- проводится в среде водорода при высоких температуре и давлении, в присутствии бифункциональных катализаторов, катализирующих одновременно реакции расщепления, изомеризации и гидрирования углеводородов.

Химизм гидрокрекинга

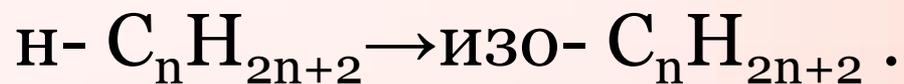
- *Деструкция высокомолекулярных алканов и алкенов и дегидрирование продуктов деструкции:*



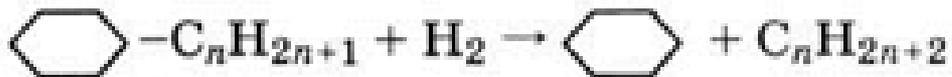
Гидрирование алканов сырья

- $C_n H_{2n+2} + H_2 \rightarrow C_n H_{2n+2} \cdot$

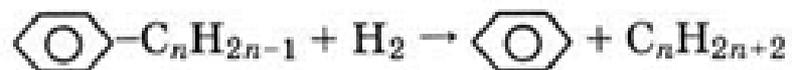
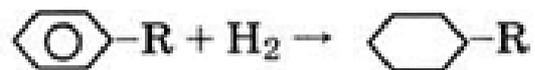
- *Изомеризация алканов*



Распад, дециклизация (гидрогенолиз) и деалкилирование нафтенов



- *Деалкилирование и гидрирование ароматических углеводородов:*



Убывание реакционной способности УВ при гидрокрекинге

- конденсированные ароматические углеводороды с числом циклов более 3
- полициклические нафтены, ароматические углеводороды с числом циклов 1—3
- алканы, алкилбензолы, нафтены с числом циклов 1—3

Сырье для гидрокрекинга

- тяжелые нефтяные дистилляты (газойли прямой гонки и каталитического крекинга)
- мазут,
- гудрон.

Процесс гидрокрекинга используется

- для производства автомобильных бензинов
- реактивного и дизельного топлива,
- сырья для нефтехимического синтеза (в частности, для получения бензина с высоким содержанием изоалканов для добавки к бензину риформинга с целью снижения в нем содержания ароматических углеводородов)

Каталитический риформинг нефтепродуктов

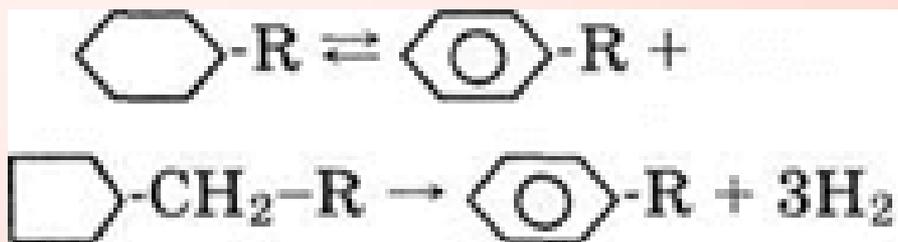
- *Риформингом* называется вторичный процесс переработки нефтепродуктов, проводимый с целью получения индивидуальных ароматических углеводородов, водорода или бензина с повышенным содержанием ароматических углеводородов

Физико-химические основы процесса

- Дегидроциклизация и изомеризация алканов:



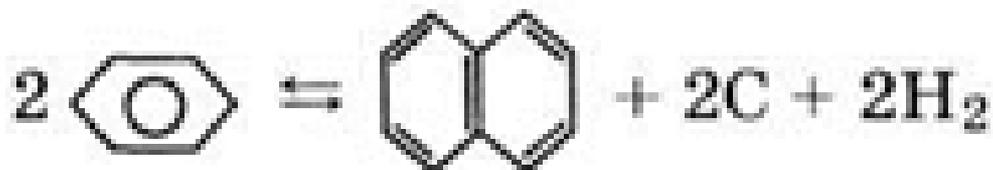
- Дегидрирование шестичленных и изомеризация с расширением цикла и дегидрирование пятичленных нафтенов:



- Циклодегидрирование алкенов



- Деалкилирование и дегидроконденсация ароматических углеводородов



Разновидности каталитического риформинга:

- *ароматизация* — получение ароматических индивидуальных углеводородов и
- *облагораживание бензина* — получение бензина с высоким содержанием ароматических углеводородов и высоким ОЧ.

Характеристика	Вариант платформинга	
	Облагораживание	Ароматизация
Цель процесса	Повышение октанового числа бензина	Синтез индивидуальных углеводородов
Сырье	Широкая фракция бензина прямой гонки	Узкие фракции бензина прямой гонки
Температура, °С	480—520	480—520
Давление, МПа	3—4	2
Продукты процесса	Катализат 85%, газ 15%	Бензол, толуол, ксилолы
Применение продуктов	Автобензин, газ для гидрокрекинга	Сырье для органического синтеза

Очистка нефтепродуктов от УВ

- *Депарафинизацией* называется процесс выделения из нефтепродуктов твердых углеводородов, выпадающих в виде кристаллов при охлаждении
- *Методы депарафинизации:*
Использование селективных растворителей (ацетонто-толуольная или метилэтилкетон-толуольная смесь и спиртовой раствор карбамида.)

Очистка нефтепродуктов от примесей

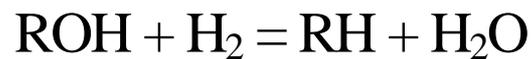
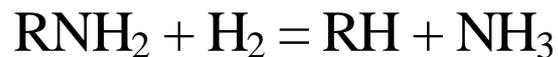
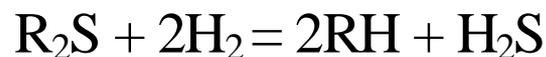
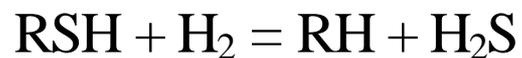
- При *адсорбционной очистке* в качестве адсорбентов используют естественные глины, синтетические алюмосиликаты, активированный уголь.
- При *абсорбционной очистке* используют такие селективные растворители, как фенол, фурфурол, смесь фенола с пропаном, жидкий оксид серы (IV), серная кислота, гидроксид натрия
- $\text{H}_2\text{S} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$,
- $\text{RSH} + \text{NaOH} = \text{RSNa} + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{RCOOH} + \text{NaOH} = \text{RCOONa} + \text{H}_2\text{O}$

- При *кислотной очистке* из нефтепродуктов удаляются, главным образом, алкены, ароматические углеводороды и некоторые соединения серы:
- $R-CH=CH_2 + H_2SO_4 = R-CH(OSO_3H)-CH_3,$
- $C_6H_6 + H_2SO_4 = C_6H_5OSO_3H + H_2O,$
- $H_2S + H_2SO_4 = S + SO_2 + 2H_2O,$
- $2RSH + H_2SO_4 = R-S-S-R + SO_2 + 2H_2O .$

Гидроочистка

- Заключительная операция очистки нефтепродуктов
- Одна из разновидностей гидрогенизационного процесса и протекает в условиях, близких к условиям гидрокрекинга и на тех же катализаторах

Химизм гидроочистки



Коксование нефтяных остатков

- *Коксованием* называется термохимический процесс превращения тяжелых остатков нефтепереработки (гудрон, асфальт, крекинг-остаток) в нефтяной кокс и светлые нефтепродукты (бензин, газойль).