



Нефть

Смесь различных углеводородов:

- 30-50 % алканы ($C_n H_{2n+2}$)
- 25-75 % циклоалканы ($C_n H_{2n}$)
- 10-35 % ароматические углеводороды ($C_n H_{2n-6}$)



Способы переработки нефти

Физические

(первичные процессы)

- Фракционная перегонка (ректификация)
- Вакуумная дистиляция

Химические

(вторичные процессы)

- Крекинг
- Риформинг
- Гидроочистка
- Прочие

Подготовка нефти к переработке

1. Сначала из нефти удаляют механические примеси и растворенные газы, очищают от лишней соли и воды на электрообессоливающих установках (ЭЛОУ). На этой же стадии определяют и свойства сырья.
 - Содержание солей в товарной нефти в настоящее время, как правило, не превышает 300 мг/л (по ГОСТ 9965-76 допускается до 1800 мг/л), воды - 1 %.
 - Удаление тяжелых металлов. Тяжелые металлы, находящиеся в нефти, являются ядом для катализаторов термokatалитических процессов, сокращают время их эксплуатации.



2. «Тренировочная» перегонка.

Распознать сотни химических соединений в условиях заводской лаборатории – задача исключительно сложная. Поэтому нефть делят на фракции в зависимости от температуры кипения и плотности. В лаборатории проводят «тренировочную» перегонку, чтобы узнать, какое количество бензина, керосина, смазочных масел, парафина и мазута можно получить из поступившей на завод нефти. (Нефти сильно различаются по химическому составу, поэтому из одних можно получить больше смазочных масел и парафинов, из других – больше бензина.) И только после этого приступают к промышленной перегонке.



Первичная
переработка нефти –
ректификация
(прямая перегонка)



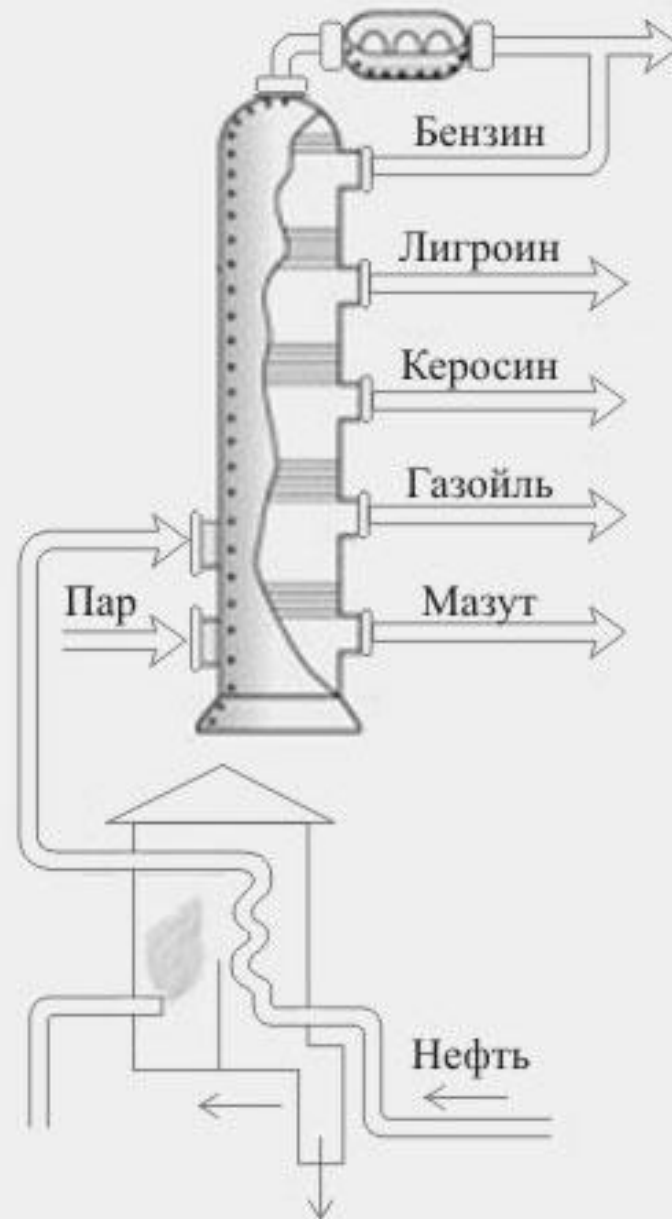
Основные элементы нефтеперегонной установки – трубчатая печь и ректификационная колонна.

Нефть нагревается до 350° и образуется смесь паров нефти и неиспарившегося жидкого остатка.

Далее пары разделяются на фракции. Остаток прямой перегонки – мазут.

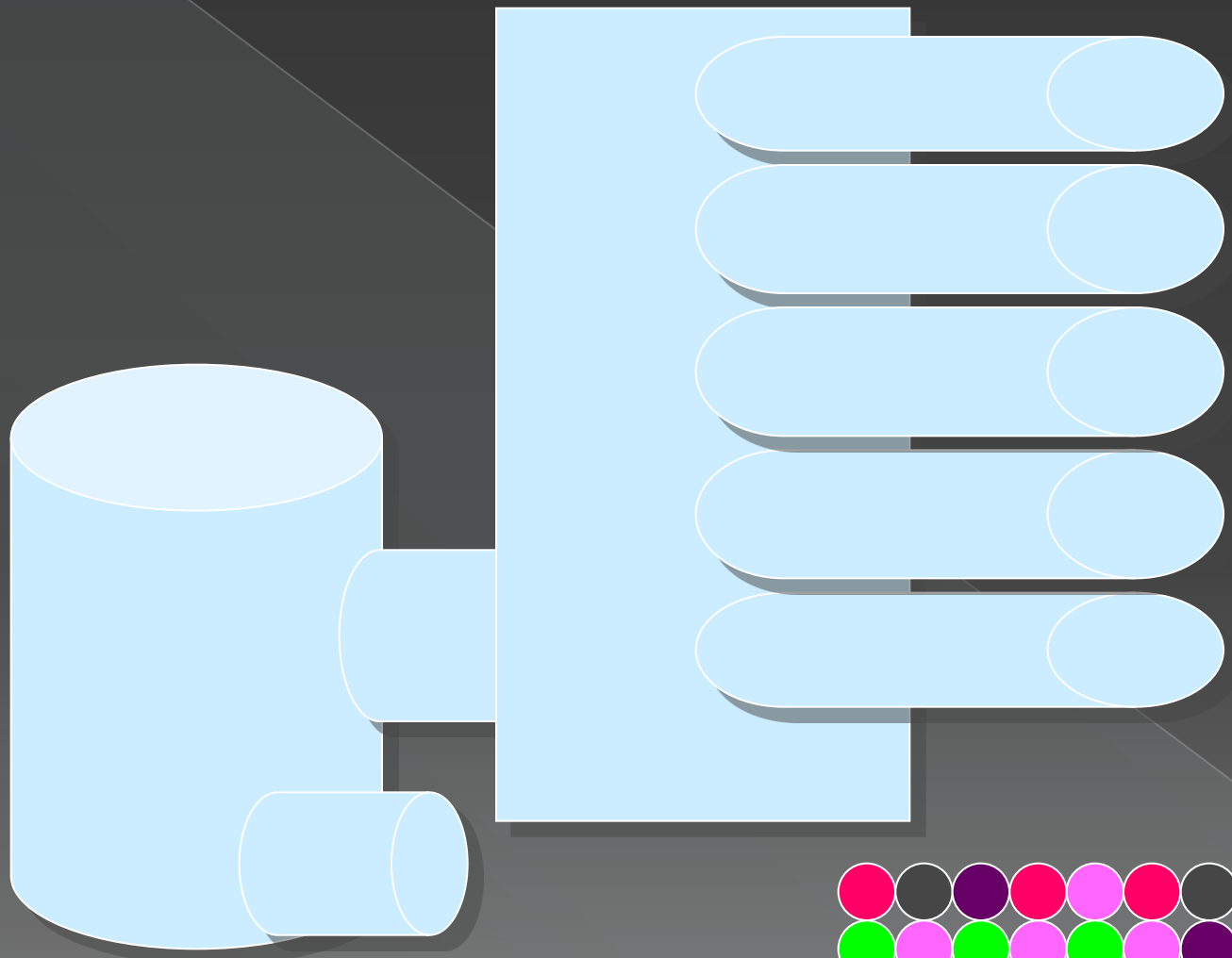
Выход бензина не более 25%.

Для увеличения выхода бензина и улучшения его качества применяются химические способы переработки.

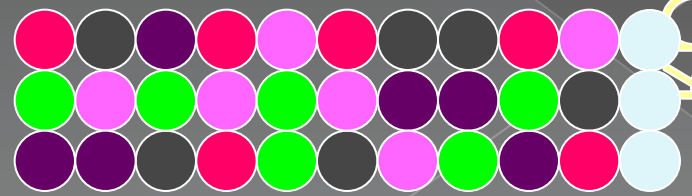


Ректификация (перегонка) нефти

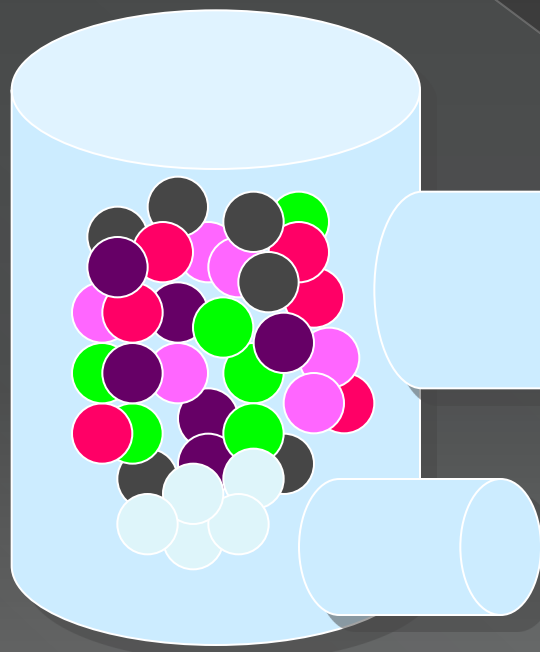
РЕКТИФИКАЦИОННАЯ
КОЛОННА



Сырая нефть



Бензин (C_5-C_{12})
 $t_{\text{кип}} = 40-200^{\circ}\text{C}$



Мазут – остаток перегонки
(C_{20} и более атомов)

Нефтяной газ
(C_1-C_4)
 $t_{\text{кип}}$ До 40°C

Лигроин (C_8-C_{14})
 $t_{\text{кип}} = 150-250^{\circ}\text{C}$

Керосин ($C_{12}-C_{18}$)
 $t_{\text{кип}} = 180-300^{\circ}\text{C}$

Газойль ($C_{15}-C_{18}$)
 $t_{\text{кип}} = 200-330^{\circ}\text{C}$



Последующие процессы

- Бензин и лигроин (нафту) затем подвергают каталитическому **риформингу**. При температуре 320-520 С и давлении в 15-40 атмосфер в присутствии платиновых катализаторов получают бензин с высоким октановым числом и ароматические углеводороды – бензол, толуол, ксилол и другие. Последние используются в качестве сырья для нефтехимической промышленности.

- Керосины и газойли направляют на **гидроочистку**, чтобы в водородной среде с использованием катализаторов удалить серу, азот, металлы и другие нежелательные примеси. Керосин, который в зависимости от его свойств делят на авиационный, тракторный и осветительный, после очистки можно использовать по назначению. А газойль отправляют либо на смешивание, чтобы получить из него дизельное топливо, либо на **каталитический крекинг**.

- Мазут до конца XIX века выбрасывали, как отходы производства. Сейчас его применяют как жидкое котельное топливо или используют как сырье для дальнейшей переработки – **вакуумной перегонки**. Тяжелые фракции невозможно перегнать при атмосферном давлении – при необходимой для их кипения высокой температуре начинается разрушение молекул. А в условиях вакуума их перегонку можно осуществлять при пониженной температуре – около 400 С. В результате получают продукцию, которая подходит для переработки в моторное топливо, масла, парафины и церезины, и тяжелый остаток – гудрон. Продувая гудрон горячим воздухом, получают битум. Из остатков перегонки и крекинга также производят кокс.

Продукты перегонки мазута

- Смазочные масла
- Парафины и церезины (твердые УВ)
- Вазелин
- Гудрон - остаток после отгонки мазута.
- Битум

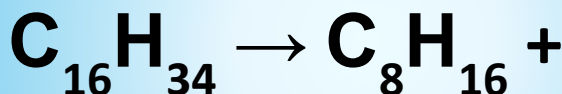
Интересные факты

- В русских и иностранных лечебниках 15-17 веков, рекомендующих нефть как средство для лечения воспалений, приводились способы перегонки нефти по методу римского врача Кассия Феликса и арабского ученого Авиценны.
- Российские исследователи считают, что первое в России и в мире предприятие по переработке нефти построили в 1745 году на реке Ухта братья Чумеловы. На нем делали осветительный керосин и смазочные масла.
- Сегодня крупнейшим считают нефтеперерабатывающий комплекс Centro de Refinación de Paraguaná в Венесуэле, который производит 956 000 баррелей нефтепродуктов в день.
- Широко известны слова Д. И. Менделеева, предвидевшего огромную роль нефти в качестве сырья для химического производства: «Сжигать нефть – все равно что топить печь ассигнациями».
- Полный цикл нефтехимического производства включает не менее семи технологических переделов. Иногда стоимость продукции конечного передела может в 100 раз превышать стоимость исходного сырья.
- Использование нефти в качестве сырья для химического производства началось в 1920-е годы. К концу века более трети всей продукции химической промышленности делалось из нефтепродуктов.

Вторичные процессы переработки нефти.



- Крекинг (от англ. crack – расщеплять) – способ высокотемпературной переработки нефти и ее фракций для получения главным образом моторных топлив, а также химического сырья. Крекинг проводят нагреванием нефтяного сырья или одновременным воздействием на него высокой температуры и катализаторов.
- Бензины термического крекинга (только температурная обработка ~ 550°) содержат примеси алкенов, что существенно снижает стабильность и октановое число таких бензинов.



- Катализатор способствует образованию изомерных углеводородов и превращению непредельных УВ (алкенов) в предельные (алканы). Такие бензины стабильны и детонационно устойчивы.

Крекинг нефти

- Знаменитый инженер, автор телебашни на Шаболовке В. Г. Шухов внес огромный вклад в развитие нефтяной промышленности. Он не только построил первый в России нефтепровод и танкер, но и создал первую в мире установку термического крекинга нефти вместе с помощником С. П. Гавриловым. Другими словами, российские инженеры изобрели промышленный процесс получения автомобильного бензина. Технология была запатентована в 1891 году.

**Владимир Григорьевич
Шухов (1891г)**

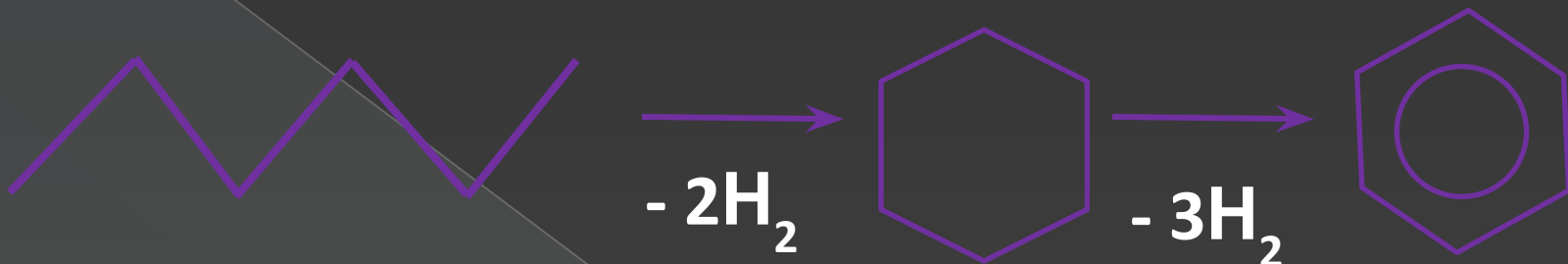


Гидрокрекинг

Гидрокрекинг – процесс расщепления молекул углеводородов в избытке водорода. Сырьем гидрокрекинга является тяжелый вакуумный газойль. Основными продуктами гидрокрекинга являются дизельное топливо и бензин гидрокрекинга (компонент автобензина).

Дополнительная очистка водородом приводит к снижению содержания сернистых соединений в товарных нефтепродуктах. Побочно происходит насыщение непредельных углеводородов, снижение содержания смол, кислородсодержащих соединений.

Риформинг - ароматизация



Каталитическая ароматизация нефтепродуктов (повышение содержания ароматических углеводородов). Риформингу подвергаются бензиновые фракции с пределами выкипания 85-180°C. В результате риформинга бензиновая фракция обогащается ароматическими соединениями и его октановое число повышается примерно до 85. Полученный продукт (риформат) используется как компонент для производства автобензинов и как сырье для извлечения индивидуальных ароматических углеводородов.

Прочие методы очистки продуктов переработки

○ Кислотно-щелочная очистка.

Наиболее простым способом является очистка 92-98%-ной серной кислотой и олеумом, применяемая для удаления:

- непредельных и ароматических углеводородов;
- асфальтово-смолистых веществ;
- азотистых и сернистых соединений

и очистка щелочами (растворами едкого натра и кальцинированной соды) - для удаления некоторых кислородных соединений, сероводорода и меркаптанов.

○ Адсорбционная очистка

Адсорбционная очистка осуществляется прохождением нагретого продукта через тонкодисперсные адсорбенты (контактная очистка) или фильтрацией продукта через зёрна адсорбента. Удаляются непредельные углеводороды, смолы, кислоты, полициклические ароматические и нафтеноароматические углеводороды.

○ Депарафинизация

Твердые парафины удаляют путем кристаллизации их из растворов очищаемого продукта. Очистка дизельного топлива, керосинов, тяжёлых бензинов и маловязких нефтяных масел.

Для депарафинизации масляного сырья, а также получения масел с высоким индексом вязкости, используется технология гидрогенизации в жёстких условиях, при которой происходит деструкция твёрдых углеводородов с образованием низкомолекулярных и низкозастывающих углеводородов.