

Химическая технология: что нового?

Лекция 8.

Переработка газа. Первичная переработка
нефти.

Лекция: Климов Олег Владимирович, д.
Х.Н.

Слайды: Хлесткин Вадим Камильевич, к.
Х.Н.

Новосибирский государственный
университет

Структура темы

1. Углеводородный газ. Его источники, состав.
2. Переработка природных газов. Очистка от воды, кислых примесей. Точка росы. Разделение на фракции. Ректификация.
3. Нефтепереработка. Общие положения. Состав нефти.
4. Первичная переработка нефти. Стабилизация, обезвоживание и обессоливание. Атмосферная и вакуумная перегонка. Глубина переработки нефти. Продукты первичной переработки.
5. Бензин. Октановое число. Состав бензина. Компаундирование. Перспективы производства. Дизельное топливо. Цетановое число. Температура застывания, зимнее и летнее ДТ.
6. Вторичная переработка нефти. Каталитический крекинг. Химия к.к., сырье, условия, катализаторы, установки, продукты.
7. Каталитический риформинг. Химия риформинга, условия, катализаторы, установки.
8. Термические (некаталитические) процессы. Крекинг, коксование, пиролиз. Продукты термических процессов. Олефины, кокс, битум.
9. Гидрогенизационные процессы. Гидрообессеривание. Катализаторы, условия, установки. Гидрокрекинг. Катализаторы, условия, установки. Гидроизомеризация. Катализаторы, условия, установки. Получение водорода.

Запасы России (на 1 янв 2012)

- Извлекаемые запасы нефти по категории С1 - 17,8 млрд т
- по категории С2 - 10,2 млрд т
- запасы газа по категории С1 - 48,8 трлн куб. м
- по категории С2 - 19,6 трлн куб. м.

(озвучено министром природных ресурсов РФ Сергеем Донским)

- Годовая добыча 600 млрд.м³
- Экспорт - 300 млрд.м³

С1 –
разведанные
С2 - оцененные

Углеводородный газ

Жаргонные названия :

- C_1 - C_2 – сухой газ
- C_3^+ - жирный или сжиженный газ. Жирность газа – содержание в нем C_3^+ в г/м³.

Нельзя путать термины сухой и осушенный газ!

- Газовые месторождения: содержание метана как правило >90%
- Сопутствующий нефтяной газ: содержание метана 50-60%.

Месторождения

- Сверхгигантские > 5 трлн м3
- Гигантские 0.1 – 1 трлн м3
- Крупные
- Средние
- Мелкие

Нетривиальные запасы

Переработка газов

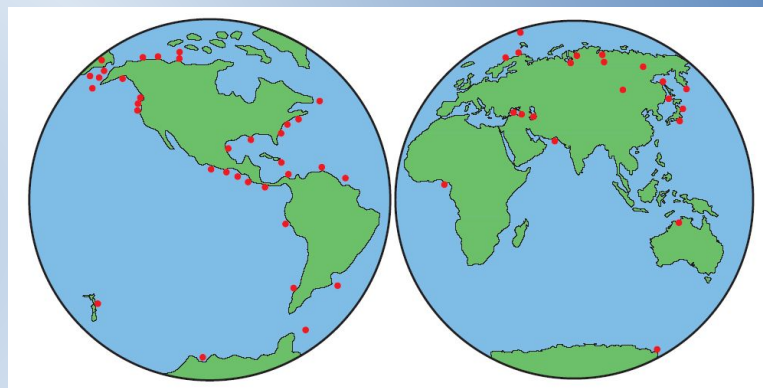
Для природных газов переработка включает в себя следующие стадии:

1. Предупреждение гидратообразования.
2. Отделение механических примесей и капельной влаги. Сушка газа.
3. Очистка газа от кислых примесей.
4. Собственно переработка, заключающаяся либо в разделении газа на сухой и сжиженный, либо на более тонкие фракции.

1. Газовые гидраты

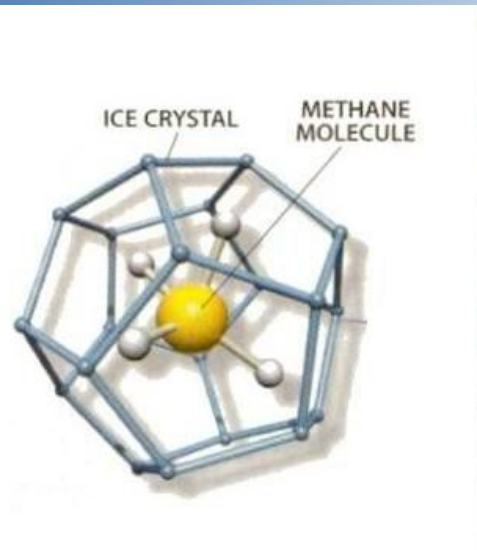
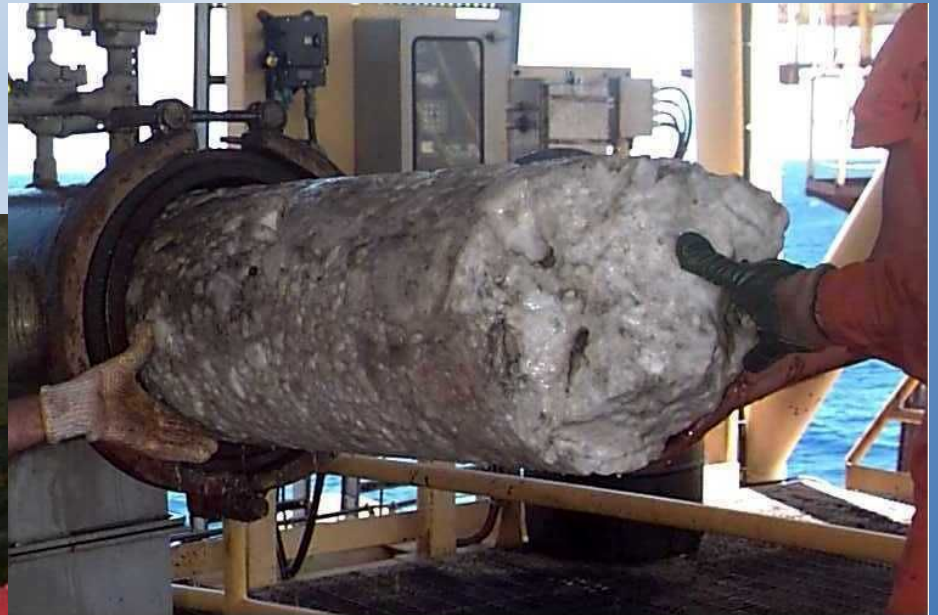
- Клатратные соединения воды и газа, например $C_3H_8 \cdot 17H_2O$
- Образованы за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий (вода – метан) и водородных связей (вода – вода)
- Могут быть образованы молекулами размером 3,8–9,2 Å
- Выпадают в трубах при подъеме или транспортировке газа

(картинки из Интернета: структура газового гидрата, горение газового гидрата)



Месторождения газовых гидратов.
(Дядин Ю.А., Гуцин А.Л., Соросовский образовательный журнал, 1998).

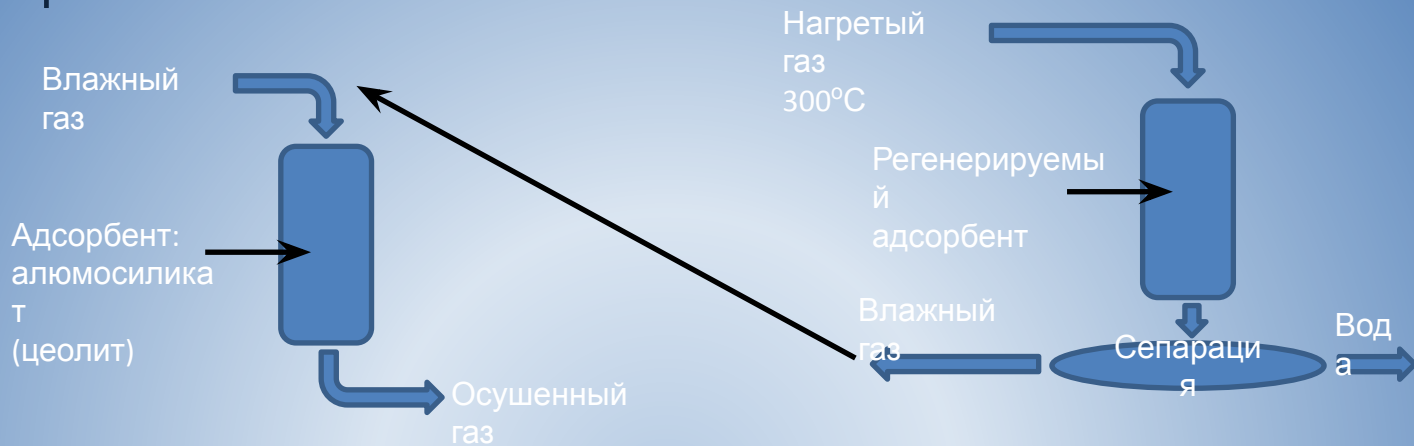
Переработка природного газа начинается раньше чем он добыт – уже в скважине. В скважину впрыскивается спирт, чаще всего метанол, который насыщается водой из газа и на поверхности отделяется в сепараторах. Далее метанол отгоняется от воды и используется по циклу.



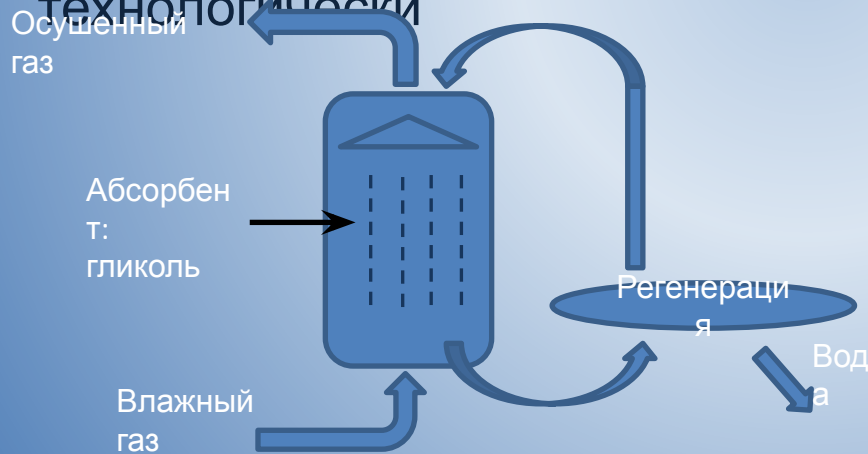
2. Осушка

- После подъема газа на поверхность его пропускают через фильтры, сепарируют капельную влагу.
- Далее газ сушат одним из двух методов – методом абсорбции или адсорбции.
- Осушка газа необходима из-за точки росы. **Точка росы** — значение температуры газа, ниже которой пар (водяной или другой), содержащийся в газе, охлаждаемом изобарически, становится насыщенным над плоской поверхностью жидкости.
- На газ, подаваемый с месторождений в магистральные трубопроводы существует ОСТ 51.40-83:
 1. точка росы по воде с 1.05 по 30.09 - не выше 0 для умеренного климата и 10°С для холодного, на период с 1.10 по 30.04 - -5 и -20°С соответственно
 2. точка росы по углеводородам - 0 и -10°С (зимой)
 3. масса мех. примесей - <0,003г/м³
 4. масса сероводорода - <0,02г/м³
 5. масса меркаптановой серы - <0,036г/м³.

- Метод адсорбции позволяет достичь более низкой величины точки росы



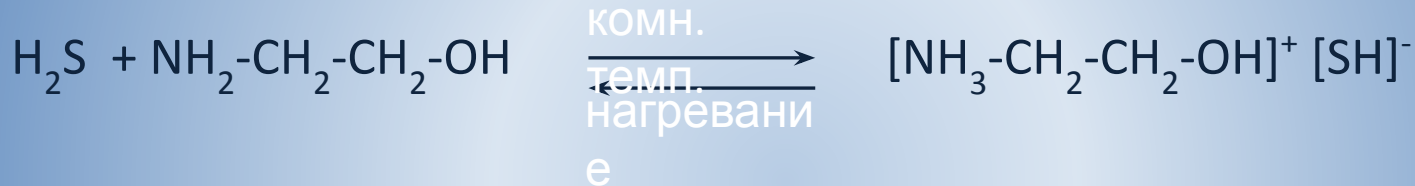
- Метод абсорбции с использованием гликолей проще технологически



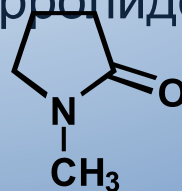
- ✓ Гликоль: низкая летучесть, не уносится потоком
- ✓ $T_{\text{исп}} \gg T_{\text{кип воды}}$
- ✓ Малотоксичен

3. Очистка от кислых примесей

- Кислые примеси – соединения серы и углекислый газ.
- Метод абсорбции с использованием моноэтаноламина (МЭА) или диэтаноламина (ДЭА).



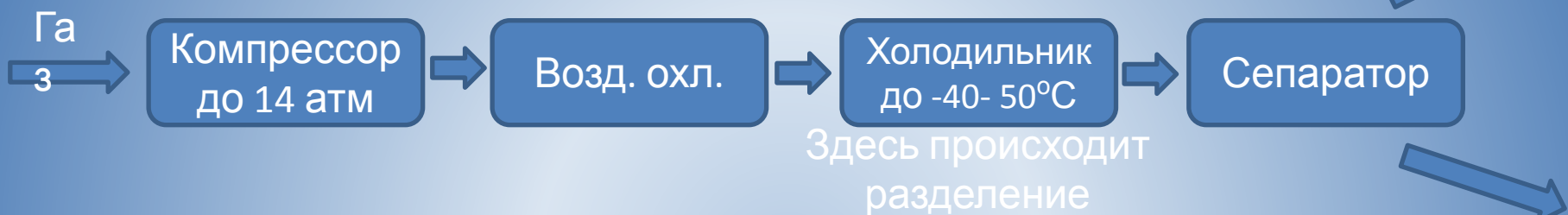
- Установка – как для осушения газа гликолем.
- Для извлечения меркаптанов применяют физические абсорбенты, например N-метилпирролидон.



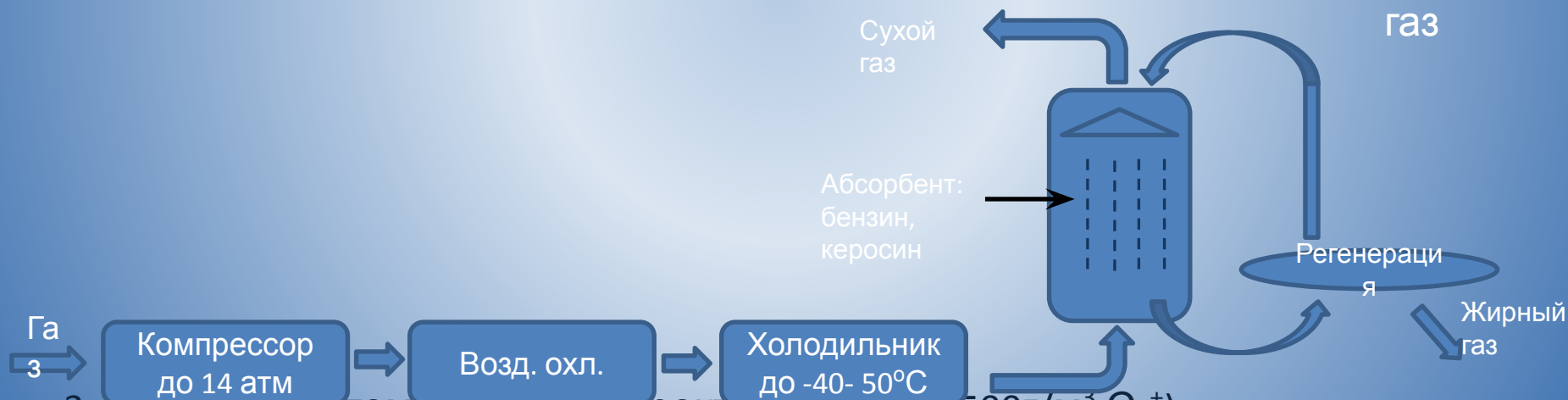
4. Разделение на составляющие

В промышленности используют три основных типа процессов:

1. Метод низкотемпературной конденсации.



2. Метод низкотемпературной абсорбции.



3. Метод низкотемпературной ректификации. ($500\text{г/м}^3 \text{C}_3^+$).

Продукты – тонкие фракции, например, ИБФ, пропан-пропиленовая фракция.

- **Ректификация** – метод разделения жидкостей, основанный на многократном испарении жидкости и конденсации пара.
- Движущая сила ректификации – разница между составом жидкости и образующимся над ней паром. Пар, по сравнению с жидкостью всегда обогащен более легкокипящими компонентами.
- Осуществляют в аппаратах колонного типа, либо тарельчатых, либо насадочных.
- Далее полученные продукты направляются потребителям – сухой газ в трубопровод и далее в печи, сжиженный газ на железную дорогу, в баллоны, на заводы, тонкие фракции – на переработку.

Что мы представляем, когда слышим слово «нефть»...



«Большая нефть»

«There will be blood»

Нефть находится там где...

Глубина 2-5 км

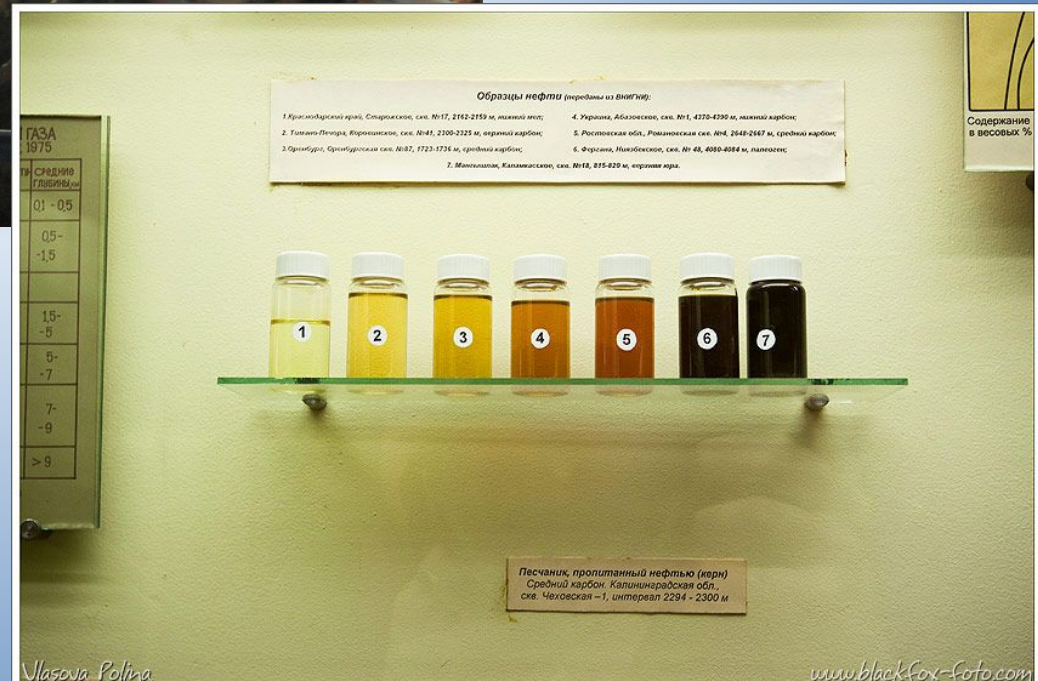
Температура 40 – 200 оС

Пластовое давление 200 – 800 атмосфер

Очень нужны новые технологии и материалы.

Мы можем напрямую видеть МКС (400 км), но очень ограничены в способах видеть, что происходит в нескольких км под землей!

Работа по СТИМУЛЯЦИИ СКВАЖИНЫ



Нефть и нефтепереработка

- В настоящее время нефть является одним из трех основных источников энергии наряду с углем и газом.
- Около 99% мировой потребности в моторных топливах обеспечивается за счет переработки нефти.

- В 2009 Россия добыла 495 млн.т.
- Открыто 500 млн.т новых месторождений.
- На сегодня доказанные запасы нефти – 11 млрд.т.
- Россия интенсивно добывала нефть 50-60 лет, при этом средний коэффициент извлечения нефти не превышал 50% - есть смысл возвращаться к старым скважинам с новыми технологиями извлечения (новые варианты ГРП и тд).
- Имеющихся запасов хватит на 70-100 лет.

- **Нефтепереработка** - крупнотоннажное производство, основанное на превращениях *нефти*, ее фракций и нефтяных газов в товарные *нефтепродукты* и сырье для *нефтехимии*, *основного органического синтеза* и *микробиологического синтеза*.
- Это производство представляет собой совокупность осуществляемых на НПЗ физических и химико-технологических процессов и операций, включающую подготовку сырья, его первичную и вторичную переработку.
- В России в настоящее время работает 26 НПЗ плюс 3-5 строится.

Нефть - смесь около 1000 индивидуальных веществ:

- 500 – углеводороды (алифатика, нафтены, ароматика – практически нет олефинов),
- 250 - сероорганические
- 30 - азотсодержащие
- 85 - кислород, металл, растворенные газы, минеральные соли.

В России используется классификация нефти принятая в СССР в 1981, в соответствии с которой каждой нефти присваивается индекс из 5 цифр.

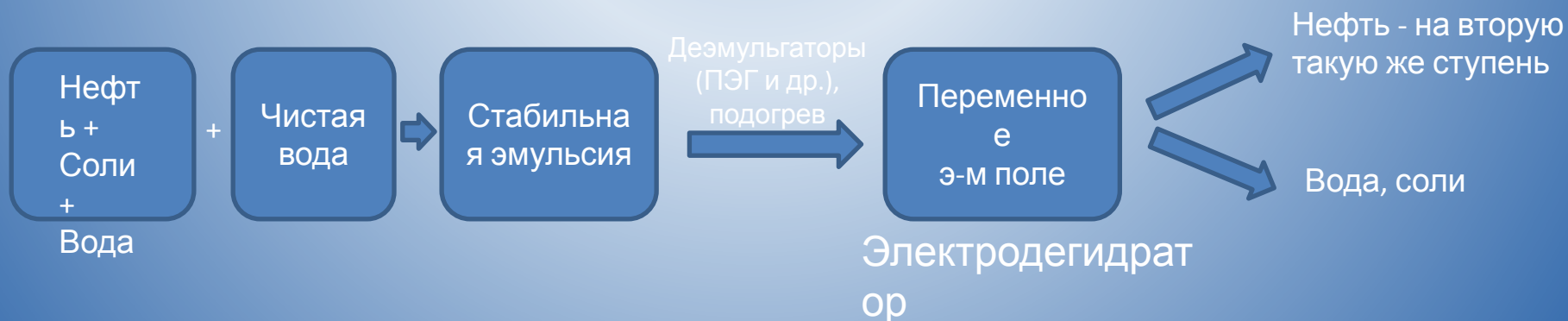
Нефть классифицируется по содержанию светлых фракций, серы, парафинов, индексу вязкости масляных фракций и т.д. Наиболее важными являются 2 параметра – содержание светлых фракций и сера.

- *Светлые – фракции, выкипающие до 350°C. (более 55%, 55-45%, менее 45%).*
- *Сера – менее 0,5%, 0,5-2%, более 2%.*

В природе не существует месторождений, в которых бы нефть содержалась отдельно от газа, который называют сопутствующим.

- *Газовый фактор месторождения – количество м³ газа на 1т добытой нефти.*
- Средний газовый фактор – 100.
- В принципе, качественный состав такого газа совпадает с составом газа чисто газовых месторождений. Основное различие – различное содержание сухого и сжиженного газа.

- Три части переработки нефти – промысловая, первичная и вторичная.
- **Промысловая поготовка** – доведение нефти до требований ГОСТ, позволяющий транспорт нефти, трубопроводный, флотский или Ж.д.
- Регламентируется: содержание механических примесей, растворенных газов, воды и меркаптановой серы, а также вязкость нефти.
- Сразу после добычи, непосредственно на промысле нефть подвергают предварительной очистке и стабилизации. При этом от нефти отделяют механические примеси, часть влаги и растворенных газов.
- Далее нефть по трубопроводам, на кораблях или по ж.д. отправляют на НПЗ.
- **Первичная переработка нефти.**
- **Первичной** называют переработку, при которой не происходит химических превращений различных компонентов нефти. Эти компоненты просто группируются в различных фракциях.
- До первичной переработки нефть содержит значительное количество воды и солей (чем старше скважина, тем больше обводнение). По стандартам, товарная нефть может содержать не более 200 мг/л солей. На первичную переработку может поступать нефть, содержащая не более 5 мг/л солей.
- Обезвоживание и обессоливание на электродегидраторе (на НПЗ).



- Далее нефть отправляется на перегонку (при нормальном или пониженном давлении).

Перегонка нефти

При атмосферном давлении:

>300С	газы	идут на газофракционирование
30 – 2000С	прямогонный бензин	на компаундирование бензина
120 – 3150С	керосин	на гидроочистку
180 – 3500С	легкий газойль	на дизельное топливо
>3500С	мазут	котельное топливо
350 – 5000С	вакуумный газойль	на кат. крекинг
>5000С	остаток	на гудрон, асфальт

На другой колонне вакуумная перегонка (<50 мм рт ст):

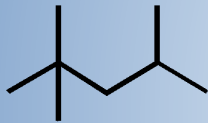
Гудрон	} Сырье для масел
Легкий газойль	
Тяжелый газойль	

Глубина переработки нефти – отношение количества светлых (до 350°С) нефтепродуктов к общему количеству нефти.

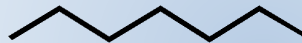
Ни один из продуктов первичной переработки нефти не является товарным продуктом (кроме мазута).

Бензин

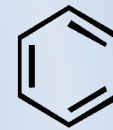
- В США бензин/дизель =1, в Европе – преобладает дизель. Это связано с тем, что в среднем нефть содержит больше дизельной фракции, чем бензиновой.
- Существует множество регламентируемых ГОСТами характеристик бензина.
- **Октановое число** – показатель детонационной стойкости (стойкости к самопроизвольному взрыву при сжатии) топлив в смеси с воздухом. Численно равно содержанию в об.% изооктана в смеси с н-гептаном, при котором эта смесь эквивалентна по дет. стойкости исследуемому топливу в стандартных условиях испытания.



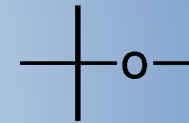
2,2,4 - триметилпентан
ОЧ = 100



н-гептан
ОЧ = 0



бензол
ОЧ = 108



MTBE
ОЧ = 120

- Октаноповыщающие добавки – ТЭС, МТБЭ, соединения марганца.
- Газохол – смесь бензина и 5 – 20% этилового спирта.
- В состав «среднего» для России прямогонного бензина входит не менее 40% н-парафинов. Среднее октановое число этих парафинов не превышает 15.

Бензиновый пул России:

- > 50% - бензин риформинга
- 15-20% - бензин кат. Крекинга
- 15-20% - прямогонный бензин
- остальные 5-10% - бензины других производств.

Дизельное топливо

- **Цетановое число:** чем лучше топливо взрывается в смеси с воздухом при сжатии, тем выше ЦЧ.
- Цетан-100, α -метилнафталин – 0. Современные дизельные двигатели настроены на цетановое число 45-50, в дальнейшем прогнозируется повышение до 53-58.
- Прямогонное дизельное топливо имеет цетановое число, близкое к 50.
- Более важная характеристика - содержание в ДТ соединений серы.
- **Основное направление переработки ДТ** – удаление из него серы, процесс гидроочистки. Сейчас в России преимущественно производятся д.т. с содержанием серы 0,2-0,5% в соответствии с ГОСТ 305-82. В Европе - 0,035%, а с 2003г – 0,001%.
- **Второе направление переработки ДТ** - снижение температуры помутнения и застывания. Основной легкозастывающий компонент ДТ – это n-парафины (в типичном прямогонном ДТ их более 30%). Удаляются экстракцией, адсорбцией, расщеплением на более легкие составляющие, изомеризацией.
- ДТ как правило имеет температуру застывания не ниже минус 10°C. Решения:
 - добавление специальных присадок, чаще всего на основе полиэтиленоксида (образует нагар, относительно дорог).
 - В качестве ДТ брали более легкие фракции, например 170-280°C (это приводит к резкому снижению цч, плохие моторные свойства, куда-то надо девать фракцию >280°C).