

# ***Химическая технология: что нового?***

Лекция 9.

Вторичная переработка

нефти.

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

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

Новосибирский государственный  
университет

# Вторичная переработка -

переработка, при которой происходят химические изменения некоторых компонентов нефтяных фракций.

Полученные при первичной перегонке фракции практически никогда не являются готовыми товарными продуктами, поскольку их качество не соответствует различным требованиям:

- Прямогонный бензин имеет ОЧ не более 60.
- Керосин и дизельное топливо содержат большие примеси серы.
- В дизельном топливе также содержатся линейные парафины.

Поскольку при первичной перегонке нефти увеличение производства бензина приводит к накоплению тяжелых фракций, возникла потребность в превращении этих фракций в более легкие.

Основные каталитические процессы	Термические (деструктивные) процессы без катализатора	Процессы с водородом (каталитические)
Каталитический крекинг	Термический крекинг жидкого нефтяного сырья под высоким давлением (20 - 70 атм).	Гидроочистка и гидрооблагораживание
Риформинг	Термический крекинг нефтяных остатков при низком давлении (коксование, деструктивная перегонка).	Гидрокрекинг
	Пиролиз жидкого и газообразного нефтяного сырья.	Гидроизомеризация парафинов

# Каталитический крекинг

- Назначение – получение высокооктановых компонентов бензина и олефинсодержащего газа из вакуумных газойлей или их смесей с остатками атмосферной и вакуумной перегонки.
- Эволюция кат. крекинга:

Год	Технология	Катализатор
1935	Первый пром. процесс Гудри с неподвижным слоем катализатора	Природная глина + кислоты
1940	Движ. Слой катализатора	Природный
1950	Кипящий слой	Синтетический алюмосиликат
1960	Кипящий слой	Синтетические цеолиты Y
1970	Кипящий слой	Микросферический ультрастабильный Y
1970-80	Лифт-реактор	То-же
1980	Лифт-реактор	Катализатор REUSY
1985	Лифт-реактор	+ ZSM-5 (Октанопов).
1990	Милисек. крекинг	REUSY+ ZSM-5

## Основные реакции:

- Крекинг парафинов → парафин + олефин
- Крекинг нафтенов → олефин
- Крекинг олефинов → олефины
- Ароматизация олефинов
- Изомеризация

## Вредные реакции:

- Деалкилирование → образование сухого газа
- Конденсация → коксообразование.

Крекинг идёт по карбоний-ионному механизму. Наиболее стабильными по термодинамике являются третичные карбоний-ионы.

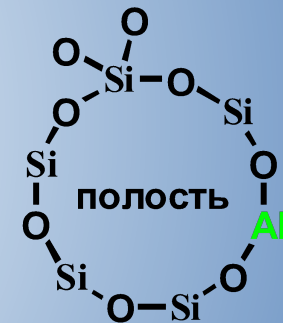
Поэтому в продуктах много изопарафинов, а в газе – изобутана.

## Условия каталитического крекинга

- Температура 450–550°C
- Давление до 0,5 Мпа
- Объемная скорость подачи сырья в зависимости от системы установки от 1 до 120 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> сырья.

## Катализаторы кат. крекинга.

- Наиболее современные – цеолит семейства Y (USY), сформованный в микросферические частицы с инертным материалом – оксидом кремния или алюминия - для повышения механической прочности.
- Y – Na<sub>n</sub>[Al<sub>n</sub>Si<sub>192-n</sub>O<sub>384</sub>]x260 H<sub>2</sub>O, 56<n<75  
Размер каналов 7,5Å, полостей 6,6 и 11,8 Å  
«Y» – 6-тичленный полостной цеолит (Si/Al < 10)
- ZSM-5 – Na<sub>n</sub>[Al<sub>n</sub>Si<sub>96-n</sub>O<sub>192</sub>]x16 H<sub>2</sub>O, n~3  
Размер каналов - 5,1-5,6 Å  
«ZSM-5» – 5-тичленный каналный цеолит (Si/Al > 40)
- Катализаторы могут содержать до 2,5% оксидов редкоземельных металлов.
- Наряду с размером каналов и пор важна кислотность, поскольку реакции идут с переносом водорода, т.е. на поверхности катализатора образуются различные карбониевые ионы.



## Сырье кат. крекинга

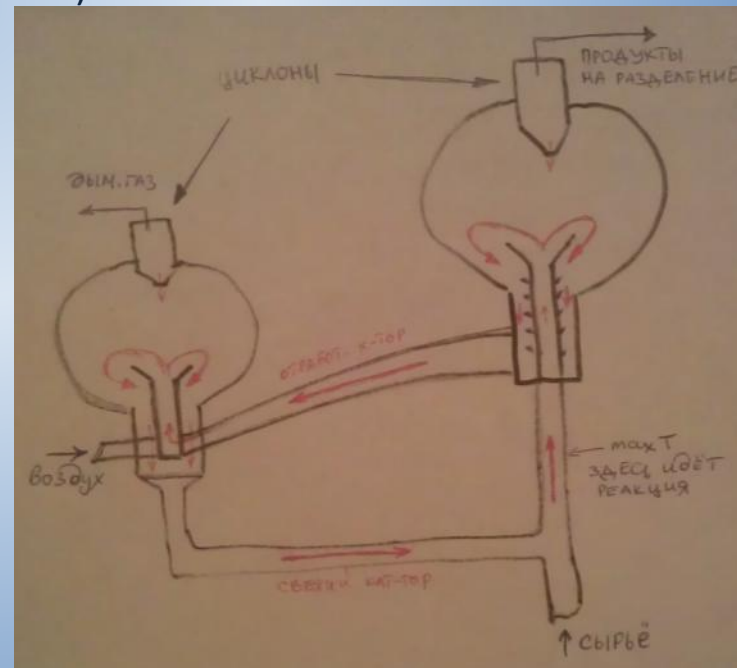
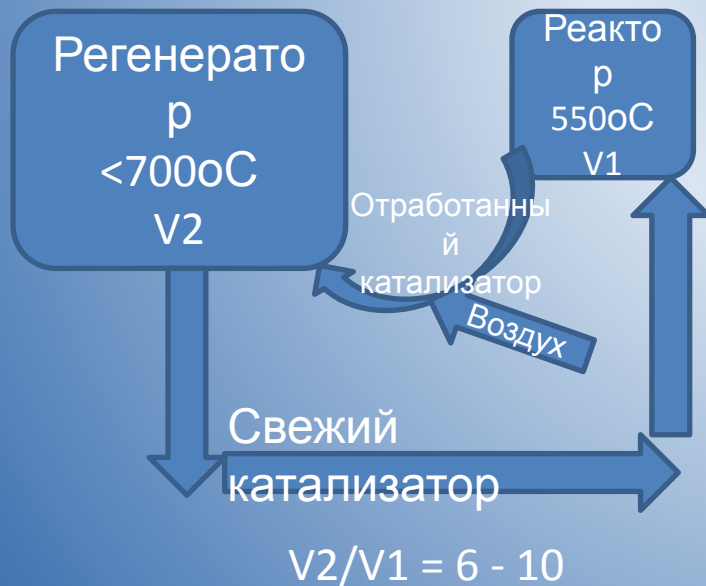
вакуумные дистилляты (газойли), мазуты, гудроны.

□ Содержащиеся в сырье асфальтены, смолы, гетероатомные соединения (сера, азот, металлы) – отравляют катализатор

□ Сырье для к.к. предварительно подвергают деасфальтизации, деметаллизации и гидроочистке.

## Установки кат. крекинга.

- Реактор с движущимся, либо с псевдооживленным слоем катализатора.
- Катализатор непрерывно регенерируют путем выжигания кокса в токе воздуха.
- При однократном крекинге глубина превращения обычно равна 50–55% (масс.), но при глубоких формах крекинга и более качественном сырье (с рециркуляцией газойлей) она может достигать 90% (масс.).



### Продукция типичной установки каталитического крекинга:

- Сухой газ +  $H_2S$  (до 3%)
- ППФ – до 5,5%
- ББФ – до 8%
- Бензиновая фракция – до 50 (до 70)% – применяется как компонент автомобильного и авиационного бензина; октановое число – 87 – 93;
- Газойль (221-360°C) – до 22% – применяется как компонент дизельного топлива (цетановое число 40 – 45; температура застывания от – 55 до – 65°C).
- Остаток (>360°C) – до 13%, компонент котельного топлива, сырье для гидрокрекинга или коксования
- Кокс – до 5%.

### **Плюсы кат. крекинга:**

1. Повышение выхода светлых нефтепродуктов.
2. Получение высокооктанового бензина.
3. Получение газообразных олефинов – сырья для нефтехимии.

### **Минусы кат. крекинга:**

1. Не может перерабатывать конденсированную ароматику.
2. Требуется гидрооблагораживание получаемых моторных топлив.
3. Возникает проблема с использованием остатка.

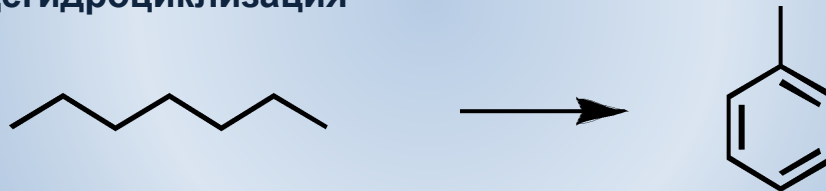


# Риформинг

Назначением каталитического риформинга является:

- превращение низкооктановых прямогонных бензиновых фракций в катализат – высокооктановые компоненты бензинов (бензиновый риформинг);
- Превращение бензиновых фракций в катализат, из которого выделяют ароматические углеводороды (в основном, бензол, толуол, этилбензол и изомеры ксилола) (риформинг для получения ароматики)
- Сырье бензинового риформинга – гидроочищенная прямогонная бензиновая фракция, содержащая как можно меньше фракции  $C_6$ . Т.е. фракция 85-180°C.

Основная реакция – дегидроциклизация



По способности к ароматизации:

- нафтены > изоалканы > n-алканы.

Условия риформинга:

- Катализатор
- Температура 480-520°C
- Расход сырья 1-3 ч<sup>-1</sup>
- Давление до 35 атм
- Кратность циркуляции ВСГ > 1000 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

## Технологическая схема риформинга.

Два основных варианта промышленных установок:

- Традиционный - из трех последовательных реакторов с неподвижным слоем катализатора.
- В последние годы - с подвижным слоем шарикового катализатора

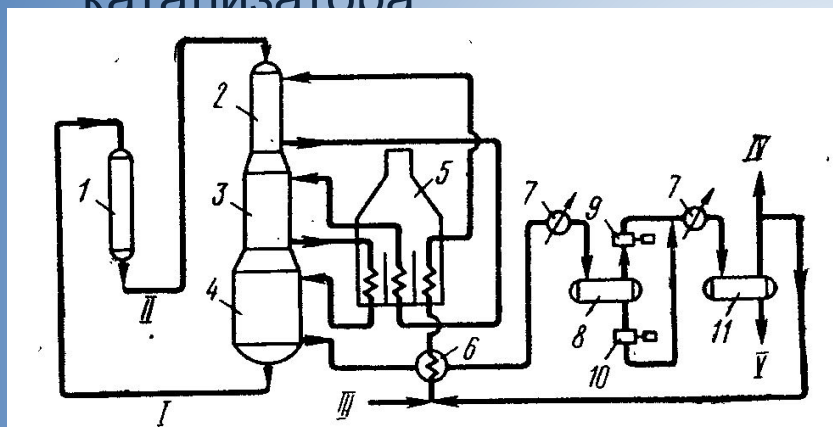


Рис. 101. Принципиальная технологическая схема установки для платформинга с непрерывной регенерацией катализатора:

1 — регенератор; 2 — реактор I ступени; 3 — реактор II ступени; 4 — реактор III ступени; 5 — многокамерный трубчатый нагреватель (печь); 6 — теплообменники; 7 — холодильники; 8 — газосепаратор низкого давления; 9 — компрессор для циркуляции водородсодержащего газа; 10 — насос; 11 — газосепаратор высокого давления; линии: I — закоксованного катализатора; II — отрегенированного катализатора; III — сырья; IV — вывода водородсодержащего газа; V — вывода жидких продуктов после риформинга на стабилизацию

из книги Суханов В.П. Переработка нефти

**Три основных продукта:**

- Риформат (85%) – высокооктановый компонент бензинов (о.ч. →100).
- Углеводородный газ риформинга (до 15%) – сырье для дальнейшей переработки.
- Водород (до 2%) – сырье для гидроочистки и различных процессов гидрирования.

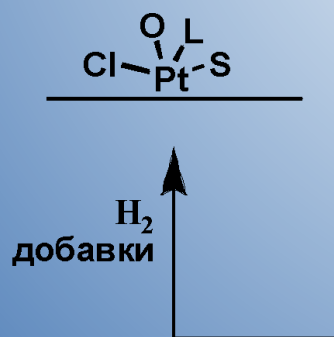
В настоящее время риформинг является основным источником водорода на тех НПЗ, где он есть.

## Катализаторы риформинга

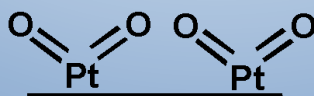
- Большое разнообразие катализаторов
- В последнее время – 0,3-0,5% Pt, 0,3% Re, до 1% Cl, нанесенные на  $Al_2O_3$  ( $S_{уд.}$  -230-280 м<sup>2</sup>/г).
- По-видимому, за каталитическую активность отвечают «уплощенных» кластеров ( $Pt^\sigma-Pt^\sigma$ ) с активным центром – поверхностным комплексом  $Pt^\sigma_n Cl_x O_y L_z$ , в котором  $\sigma=2$  и нет связи  $Pt^\sigma-Pt^\sigma$ .

Большое количество работ в ИК по этой теме выполнено в группах д.х.н. Белого А.С., а также чл.корр. Лихолобова В.А.

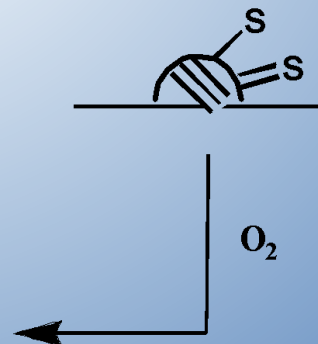
Активный катализатор



температура, S,  
 $H_2O$ , углеводород



Отравленный катализатор



## Достоинства риформинга:

- С высокими выходами получается высокооктановый компонент бензина.
- Основной источник водорода для НПЗ.
- Можно получать индивидуальные ароматические соединения – сырье для нефтехимии.

## Недостатки риформинга:

- Бензол (1 об.%).
- Риформинг плохо превращает н-парафины ( $ОЧ = 0$ ). Поэтому риформинг-бензин при равном октановом числе всегда содержит больше ароматики, чем бензины других процессов. (В России ограничение по ароматике в бензине 42 об.%).

# Термические (деструктивные) процессы

1. Термический крекинг жидкого нефтяного сырья под высоким давлением (20 - 70 атм).
2. Термический крекинг нефтяных остатков при низком давлении (коксование, деструктивная перегонка).
3. Пиролиз жидкого и газообразного нефтяного сырья.
  - Вся эта группа процессов характеризуется применением в зоне реакции высоких температур – примерно от 450 до 1200°C.
  - Под действием высокой температуры нефтяное сырье разлагается (собственно крекинг). Этот процесс сопровождается вторичными реакциями уплотнения вновь образовавшихся углеводородных молекул.

**Термический крекинг под высоким давлением** применяют для получения котельного топлива (мазута).

**Условия:** 20 атм и 550°C.

Такой процесс неглубокого разложения сырья носит название легкого крекинга, или **висбрекинга**.

**Типичные продукты висбрекинга гудрона:**

- Газ – до 3%, бензин – до 7%, керосин-газойль - до 14%,
- котельное топливо >360°C до 80%.

# Термический крекинг нефтяных остатков при низком давлении (коксование).

## Назначение процессов коксования:

- Получение нефтяного кокса для нужд электродной промышленности, производства графита и карбидов;
- Выработка дополнительных количеств светлых нефтепродуктов из тяжелых остатков.

## Существует три модификации процесса:

- периодическое коксование в кубах (устаревший);
- замедленное коксование в необогреваемых камерах;
- коксование в псевдооживленном слое порошкообразного кокса.

## Сырье:

- нефтяные остатки – гудрон первичной переработки, остаток термического крекинга, тяжелый газойль.

## Продукция:

- газ – до 9%, бензин до 13%, газойли – до 51%, кокс – до 36%.

## Условия:

- Температура до 550°C и атмосферное давление.

## Пиролиз.

### Назначение:

- *термический крекинг и коксование* проводят в основном с целью увеличения выхода светлых нефтепродуктов, *пиролиз* наоборот, расходует светлые нефтепродукты и дает сырье, необходимое для нужд нефтехимии.
- *Пиролиз* - наиболее жесткая форма термического крекинга нефтяного и газового сырья, (температура 670 - 1200°C).

### Сырье:

этан, пропан, бутан и их смеси; низкооктановые бензины; керосино-газойлевые фракции; нефтяные остатки. Выбор определяется целевым продуктом пиролиза.

**Установка:** трубчатая печь.

### Продукты:

- углеводородный газ с высоким содержанием олефинов.
- Режим может быть направлен на максимум выхода этилена, пропилена, бутадиена и ацетилен.
- Основной целевой продукт - этилен.
- Наряду с олефинами, образуется некоторое количество метана, водорода и жидких ароматических соединений. После их мягкой гидрообработки и отделения тяжелых ( $C_{10}^+$ ) компонентов, являются хорошей составляющей бензина.

Во всех рассмотренных выше процессах практически всегда (кроме коксования) остается еще более тяжелый продукт, представляет ценность. Это **битум**.

Широко применяется в строительстве и в строительстве дорог.

Состав – асфальтены.

Окисление приводит к получению более твердых битумов.

# Гидрогенизационные процессы и получение водорода.

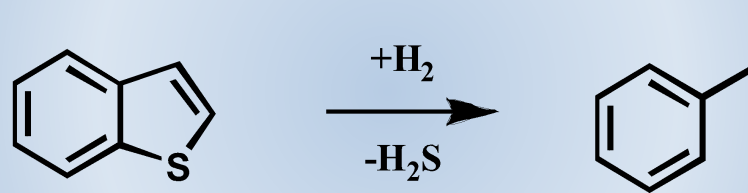
Гидроочистка и гидрооблагораживание.

Назначение:

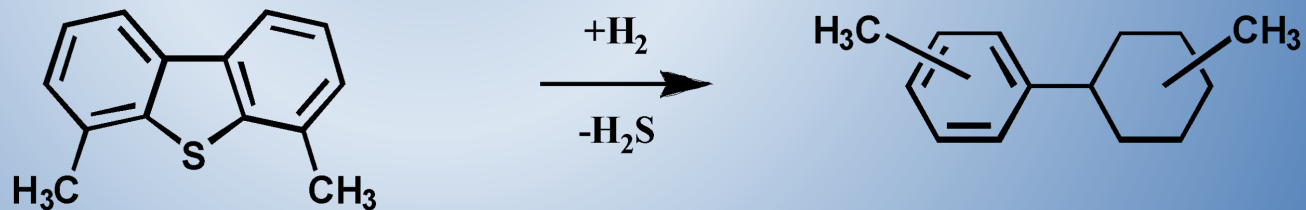
- Удаление из нефтяных фракций соединений серы, а также азота, кислорода, металлов, иногда гидрируются олефины.

Основные реакции:

Очистка бензина:



Очистка дизтоплива:



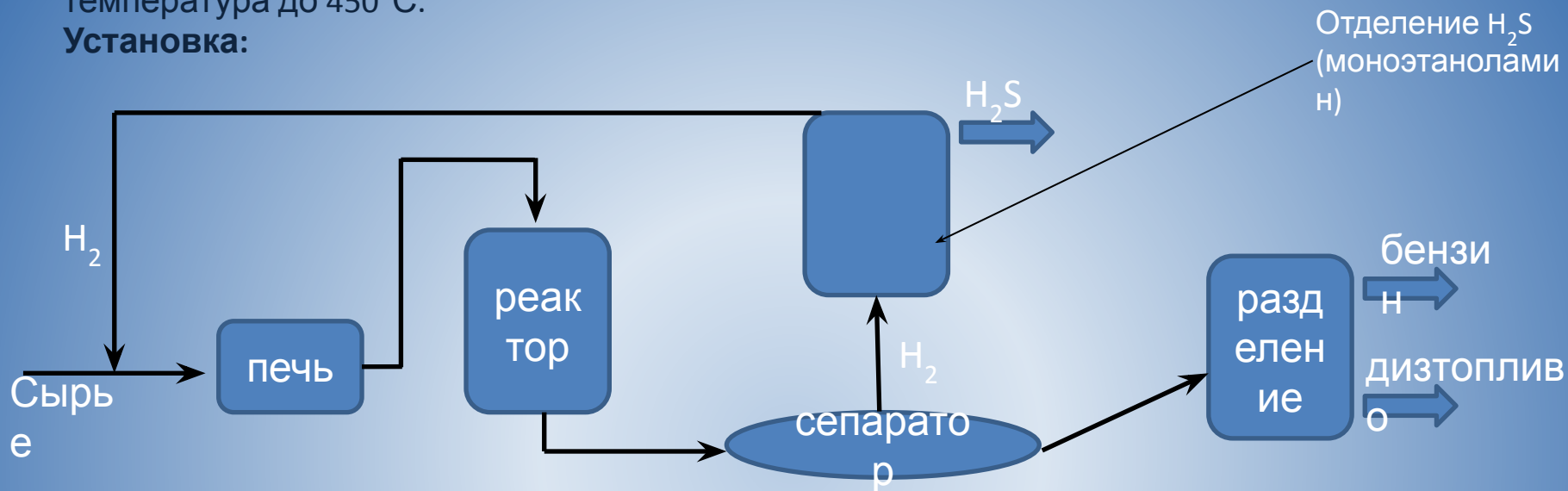
Соединения N  $\longrightarrow$   
 $NH_3$



### Условия:

до 20 атм, избыток водорода (кратность циркуляции – сотни и тысячи  $\text{нм}^3/\text{м}^3$  сырья), температура до  $450^\circ\text{C}$ .

### Установка:



**Катализаторы гидроочистки устойчивы к дезактивации => неподвижный слой катализатора, регенерация не чаще 1 раза в год.**

- В качестве катализаторов гидроочистки используют нанесенные на пористый термически стабильный материал ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , C) пары металлов – Ni-Mo, Co-Mo, Ni-W, Co-W. Эти металлы находятся в сульфидной форме (один из ведущих специалистов д. х.н. Старцев А.Н., зав.лаб ИК СОРАН).

Вследствие разной стабильности соединений, входящих в состав различных нефтяных фракций, гидроочистку каждой фракции проводят по отдельности, при определенных условиях. В состав одного НПЗ могут входить установки гидроочистки прямогонных бензина, керосина, дизельного топлива, газойлей, а также установки гидрооблагораживания вторичных продуктов – бензина и газойлей кат. крекинга, коксования, пиролиза и т.д.

# Гидрокрекинг

- В **России** пока только на двух НПЗ – Уфимском и Ангарском, строится в Киришах.
- Наиболее современный процесс нефтепереработки.
- **Назначение:** для переработки газойлей и остатков первичной перегонки, а также термического и каталитического крекинга в богатые водородом светлые нефтепродукты.
- **Основные реакции:** гидрирование конденсированных ароматических соединений, их крекинг и насыщение «осколков» водородом, гидрокрекинг тяжелых, твердых при н.у. n-парафинов.
- Может довести глубину переработки нефти до 100%. При г.к. происходит также и гидрообессеривание сырья.
- **Катализатор:** цеолит, гидрирующий и гидроочисточный - Ni-Mo, Co-Mo, Ni-W, Co-W.
- **Условия:** 200-400°C, 80-140 атм., расходы сырья – 0,5-2 ч<sup>-1</sup>, кратность циркуляции водорода – сотни нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.
- **Продукты:** очень качественные ДТ и масляные фракции, а бензин имеет не очень высокое ОЧ и требует дополнительной переработки.
- **Варианты:** газовый с выходом фракции C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> до 75%, бензиновый – более 80% бензина, а также керосиновый и дизельный с аналогичными выходами.

# Гидроизомеризация n-парафинов

## Назначение:

- изомеризация легких алканов –  $C_4$ - $C_6$  (при превращении пентана и гексана в изомеры, ОЧ может быть повышено в идеале до 90)
- изомеризация тяжелых алканов  $>C_{10}$ .

## Катализаторы:

- кислотные, содержащих платину, например 0,5% Pt, 7,0% Cl/ $Al_2O_3$ .

## Условия:

- Давление водорода 25-30 атм, для замедления побочных реакций конденсации.

**Изомеризация** – экзотермический процесс, кроме того, по термодинамике с ростом температуры содержание n-парафинов в равновесных смесях возрастает. В связи с этим возможно несколько промышленных вариантов изомеризации фракции  $C_5$ - $C_6$ :

- высокотемпературная изомеризация – (260-480°C, Pt- $Al_2O_3$ -F),
- среднетемпературная, с рециклом n-парафинов – (230-290°C, Pt/морденит),
- низкотемпературная (120-160°C, Pt- $Al_2O_3$ -Cl).

# Получение смазочных масел

- Общее производство масел в России 4,2 млн.т/год.
- **Индекс вязкости** - безразмерная величина, которая характеризует зависимость вязкости масла от его температуры. Изначально были взяты два реальных масла, индекс вязкости одного приняли за 0, другого за 100. Все остальные масла сравнивают с эталонными, измеряя их вязкость при 38 и 99°C.
- В мире используют моторные масла с ИВ 140-170, в России – 115. Потому что:
  - В мире для приготовления масел используют только фракции нефтей, изначально имеющих высокий ИВ (110 и выше). В России НПЗ перерабатывают те фракции, которые удается найти.
  - В мире широко используются химические превращения масляных фракций, гидроизомеризация, гидрокрекинг. В России используется только извлечение масел из прямогонных газойлей.