

# **Технологии переработки нефти**

Для современной нефтепереработки характерна многоступенчатость при производстве продуктов высокого качества.

Во многих случаях *наряду с основными процессами* проводят и **подготовительные и завершающие** процессы.

**К подготовительным технологическим процессам** относят:

1. обессоливание нефти перед переработкой
2. выделение узких по пределам выкипания фракций из дистиллятов широкого фракционного состава;
3. гидроочистка бензиновых фракций перед их каталитическим риформингом;
4. гидрообессеривание газойлевого сырья, направляемого на каталитический крекинг;
5. деасфальтизация гудронов;
6. гидроочистка керосинового дистиллята перед его абсорбционным разделением и т. д.

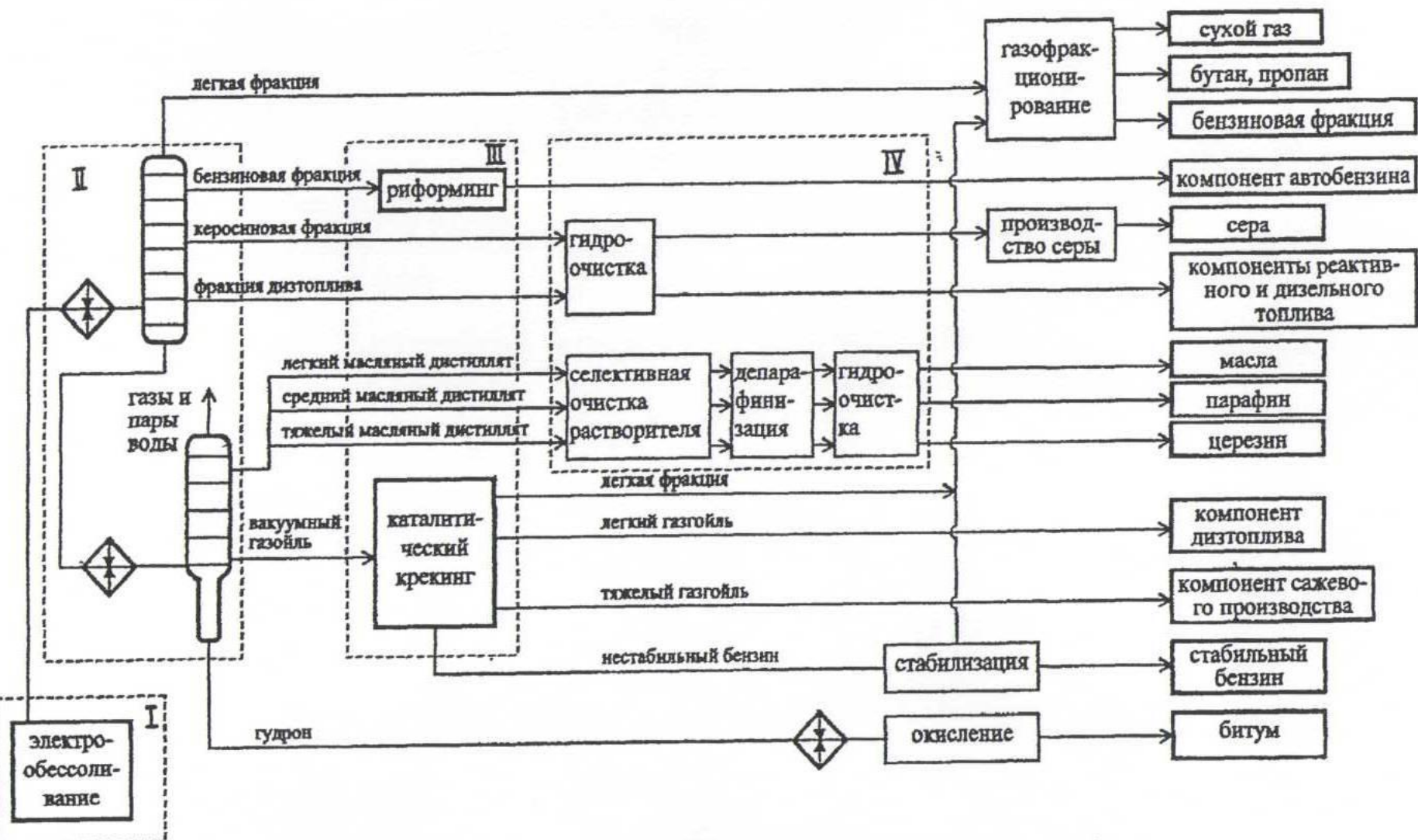
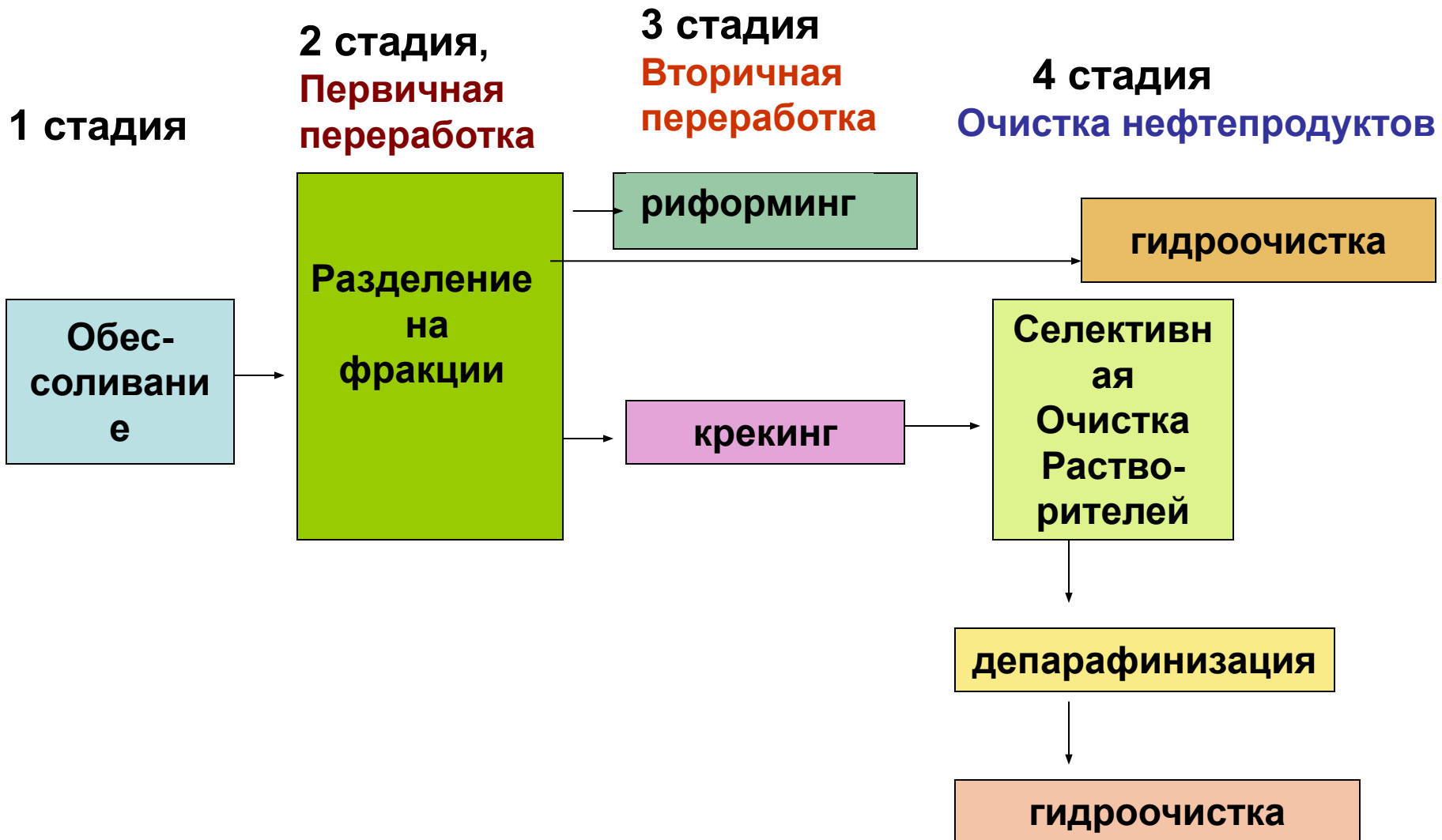


Рис. 8.1. Технологические потоки современного НПЗ (упрощенная схема);

I - подготовка нефти к переработке; II - первичная перегонка нефти; III - вторичная переработка нефти; IV - очистка нефтепродуктов



# 1 Стадия: Обессоливание нефти

**Производственный цикл начинается с ЭЛОУ.**

Это сокращение означает “**электрообессоливающая установка**”.

Обессоливание начинают с того, что нефть забирают из заводского резервуара, смешивают ее с промывной водой, деэмульгаторами, щелочью (если в сырой нефти есть кислоты).

Затем смесь нагревают до 80—120 °С и подают в электродегидратор.

В электрогидраторе под воздействием электрического поля и температуры вода и растворенные в ней неорганические соединения отделяются от нефти.

**Требования к процессу обессоливания жесткие:**

**в нефти должно остаться не более 3- 4 мг/л солей и около 0,1% воды.**

Поэтому чаще всего в производстве применяют двухступенчатый процесс, и нефть после первого попадает во второй электродегидратор.

*После этого нефть считается пригодной для дальнейшей переработки и поступает на первичную перегонку.*

## **2 Стадия:** Первичная перегонка нефти и вторичная перегонка бензиновых дистиллятов

Установки первичной переработки нефти составляют основу всех технологических процессов нефтеперерабатывающих заводов.

От работы этих установок зависят качество и выходы получаемых компонентов топлив, а также сырья для вторичных и других процессов переработки нефти.

## 2 Стадия: Первичная перегонка нефти и вторичная перегонка бензиновых дистиллятов

В промышленной практике **нефть разделяют на фракции, различающиеся температурными пределами выкипания:**

- *сжиженный газ*
- *бензины (автомобильный и авиационный)*
- *реактивное топливо*
- *керосин*
- *дизельное топливо (солярка),*
- *мазут*

**Мазут перерабатывают для получения:**

- *парафина,*
- *битума,*
- *жидкого котельного топлива,*
- *масел.*

## 2 Стадия: Перегонка нефти

Смысл процесса перегонки нефти прост. Как и все другие соединения, каждый жидкий углеводород нефти имеет свою температуру кипения, то есть температуру, выше которой он испаряется.

Температура кипения возрастает по мере увеличения числа атомов углерода в молекуле.

Например, бензол  $C_6H_6$  кипит при  $80,1\text{ }^\circ\text{C}$ , а толуол  $C_7H_8$  при  $110,6\text{ }^\circ\text{C}$ .



# 2 Стадия: Перегонка нефти

Например, если поместить нефть в перегонное устройство, которое называют перегонным кубом, и начать ее нагревать, то как только температура жидкости превысит  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , из нее испарится весь бензол, а с ним и другие углеводороды с близкими температурами кипения.

Таким образом отделяют от нефти фракцию от начала кипения до  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , или н.к. -  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , как это принято писать в литературе по нефтепереработке.

Если продолжить нагрев и поднять температуру в кубе еще на  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , то от нефти, отделится следующая фракция — углеводороды  $\text{C}_7$ , которые кипят в диапазоне  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  -  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

И так далее, вплоть до температуры  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Выше этого предела температуру поднимать нежелательно, так как в остающихся углеводородах содержатся нестабильные соединения, которые при нагреве осмоляют нефть, разлагаются до углерода и могут закоксовать, забить смолой всю аппаратуру.

## **2 Стадия: Первичная перегонка нефти и вторичная перегонка бензиновых дистиллятов**

***Разделение нефти на фракции проводят на установках первичной перегонки нефти с применением процессов***

- нагрева,***
- дистилляции***
- ректификации***
- конденсации***
- охлаждения.***

Прямую перегонку осуществляют при атмосферном или несколько повышенном давлении, а остатков — под вакуумом.

Атмосферные (АТ) и вакуумные трубчатые установки (ВТ) строят отдельно друг от друга или комбинируют в составе одной установки (АВТ).

## 2 Стадия: Первичная перегонка нефти и вторичная перегонка бензиновых дистиллятов

- На современных нефтеперерабатывающих заводах вместо дробной перегонки в периодически работающих кубах, применяют ректификационные колонны. Над кубом, в котором нагревают нефть, присоединен высокий цилиндр, перегороденный множеством, ректификационных тарелок.
- Их конструкция такова, что поднимающиеся вверх пары нефтепродуктов, могут частично конденсироваться, собираться на этих тарелках и по мере накопления на тарелке жидкой фазы сливаться вниз через специальные сливные устройства. В то же время парообразные продукты продолжают пробулькивать через слой жидкости на каждой тарелке.

## 2 Стадия: Первичная перегонка нефти и вторичная перегонка бензиновых дистиллятов

Температура в ректификационной колонне снижается от куба к самой последней, верхней тарелке.

Если в кубе она  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ , то на верхней тарелке она должна быть не выше  $35\text{-}40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , чтобы сконденсировать и не потерять все углеводороды  $\text{C}_5$ , без которых товарный бензин не приготовить.

Верхом колонны уходят несконденсировавшиеся углеводородные газы  $\text{C}_1\text{-C}_4$ .

Все, что может конденсироваться, остается на тарелках.

Таким образом, достаточно сделать отводы на разной высоте, чтобы получать фракции перегонки нефти, каждая из которых кипит в заданных температурных пределах.

Фракция имеет свое конкретное назначение и в зависимости от него может быть широкой или узкой, то есть выкипать в интервале двухсот или двадцати градусов.

## **2 Стадия: Первичная перегонка нефти и вторичная перегонка бензиновых дистиллятов**

На современных нефтеперерабатывающих заводах обычно работают атмосферные трубчатки или атмосферно-вакуумные трубчатки мощностью 6 - 8 миллионов тонн перерабатываемой нефти в год.

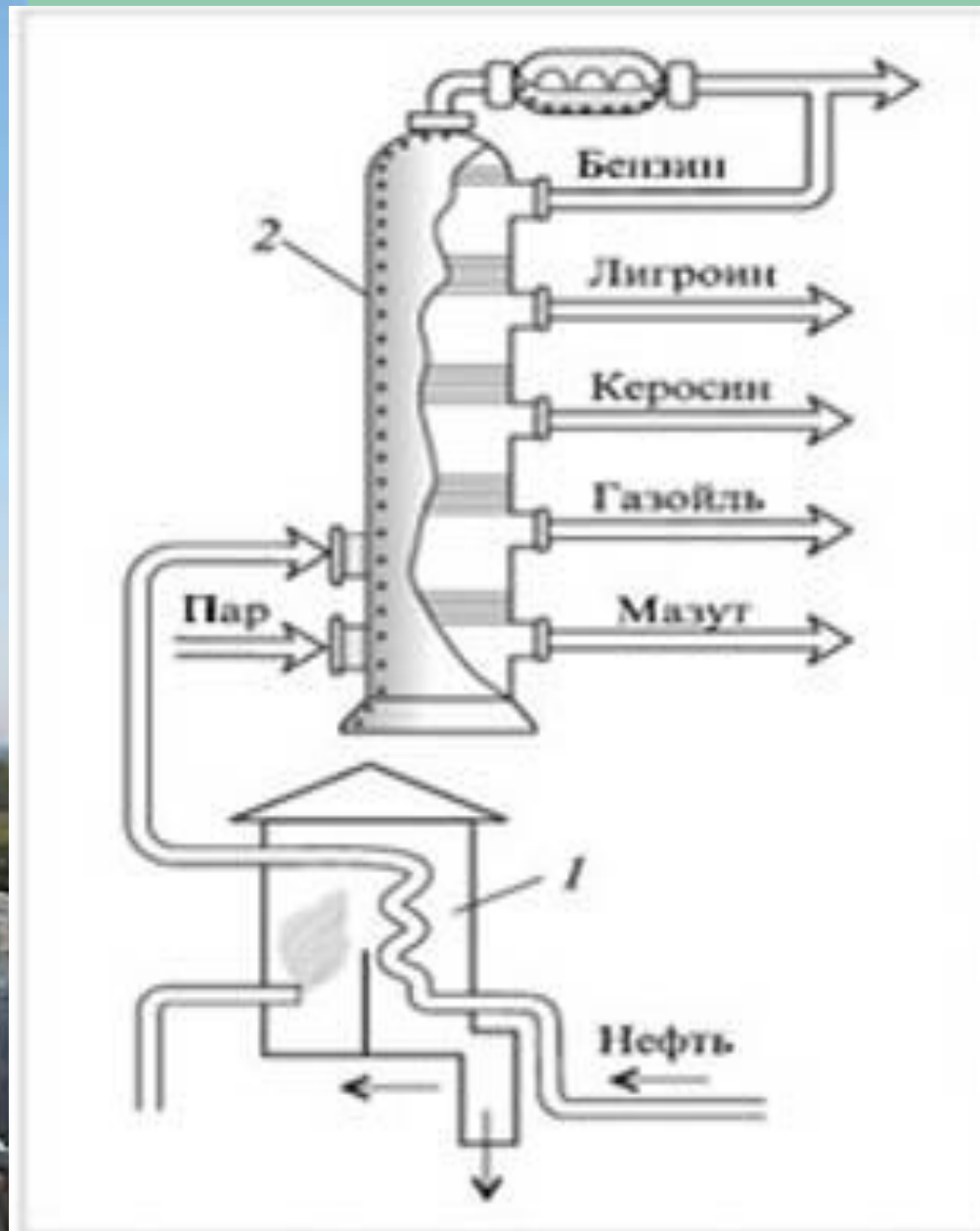
Обычно на заводе две-три таких установки.

Первая атмосферная колонна представляет собой сооружение диаметром, около 7 метров в нижней и 5 метров в верхней части.

Высота колонны - 51 метр. По существу, это два цилиндра, поставленные один на другой.

Другие колонны - это холодильники-конденсаторы, печи и теплообменники

# Ректификационные колонны



## **2 Стадия: Первичная перегонка нефти и вторичная перегонка бензиновых дистиллятов**

**С точки зрения затрат, чем более широкие фракции получаются в итоге, тем они дешевле.**

**Поэтому нефть поначалу перегоняли на широкие фракции:**

- бензиновая фракция (прямогонный бензин, 40-50 -140-150 °С).**
- фракция реактивного топлива (140-240 °С),**
- дизельная (240-350 °С).**
- остаток перегонки нефти - мазут**

**В настоящее время ректификационные колонны разделяют нефть на более узкие фракции. И чем более узкие фракции хотят получить, тем выше должны быть колонны. Тем больше в них должно быть тарелок, тем больше раз одни и те же молекулы должны, поднимаясь вверх с тарелки на тарелку, перейти из газовой фазы в жидкую и обратно. Для этого нужна энергия. Ее подводят к кубу колонны в виде пара или топочных газов.**

# 3 Стадия: крекинг нефтяных фракций

Кроме обессоливания, обезвоживания и прямой перегонки на многих нефтезаводах есть еще одна операция переработки - **вторичная перегонка**.

**Задача этой технологии** - получить узкие фракции нефти для последующей переработки.

**Продуктами вторичной перегонки** обычно являются бензиновые фракции, служащие для получения автомобильных и авиационных топлив, а также в качестве сырья для последующего получения ароматических углеводородов - бензола, толуола и других.



## **3 Стадия:** крекинг нефтяных фракций

Типовые установки вторичной перегонки и по своему виду, и по принципу действия очень похожи на агрегаты атмосферной трубчатки, только их размеры гораздо меньше.

Вторичная перегонка завершает первую стадию переработки нефти: от обессоливания до получения узких фракций.

На 3 стадии переработки нефти *в отличие от физических процессов перегонки, происходят глубокие химические преобразования.*

# 3 Стадия: термический крекинг нефтяных фракций

Одна из самых распространенных технологий этого цикла - **крекинг** (от английского слова *cracking* – расщепление)

*Крекинг – это реакции расщепления углеродного скелета крупных молекул при нагревании и в присутствии катализаторов.*

**При термическом крекинге** происходят сложные рекомбинации осколков разорванных молекул с образованием более легких углеводородов.

**Под воздействием высокой температуры** длинные молекулы, например алканов  $C_{20}$ , расщепляются на более короткие - от  $C_2$  до  $C_{18}$ .

(Углеводороды  $C_8 - C_{10}$  - это бензиновая фракция,  $C_{15}$  – дизельная)

**Протекают также реакции циклизации и изомеризации углеводородов нефти**

## 3 Стадия: термический крекинг нефтяных фракций

Технологии крекинга позволяют увеличивать выход светлых нефтепродуктов с 40-45% до 55-60%.

Из этих нефтепродуктов изготавливают бензин, керосин, дизельное топливо (соляр)

# 3 Стадия: каталитический крекинг нефтяных фракций

**Каталитический крекинг** был открыт в 30-е годы 20 в., когда заметили, что контакт с некоторыми **природными алюмосиликатами** меняет химический состав продуктов термического крекинга.

Дополнительные исследования привели к двум важным результатам:

1. установлен механизм каталитических превращений;
2. поняли, что необходимо специально синтезировать цеолитные катализаторы, а не искать их в природе.

# 3 Стадия: каталитический крекинг нефтяных фракций

## ***Механизм каталитического крекинга:***

- катализатор сорбирует на себе молекулы, которые способны достаточно легко **дегидрироваться**, то есть отдавать водород;
- образующиеся при этом непредельные углеводороды, обладая повышенной адсорбционной способностью, вступают в связь с активными центрами катализатора;
- по мере увеличения концентрации непредельных соединений происходит их **полимеризация**, появляются смолы - предшественницы кокса, а затем и сам кокс;

### 3 Стадия: каталитический крекинг нефтяных фракций

- высвобождающийся водород принимает активное участие в других реакциях, в частности гидрокрекинга, изомеризации и др., в результате чего продукт крекинга обогащается углеводородами не просто легкими, но и высококачественными - изоалканами, аренами, алкиларенами с температурами кипения 80 – 195 °С (это и есть широкая бензиновая фракция, ради которой ведут каталитический крекинг тяжелого сырья).

### **3 Стадия: каталитический крекинг нефтяных фракций**

***Типичные параметры каталитического крекинга при работе на вакуум-дистилляте (фр. 350 - 500 °С): температура 450 - 480 °С  
давление 0,14 - 0,18 МПа.***

Мощность современных установок в среднем - от 1,5 до 2,5 млн тонн, однако на заводах ведущих мировых компаний существуют установки мощностью и 4,0 млн. тонн.

В итоге получают углеводородные газы (20%), бензиновую фракцию (50%), дизельную фракцию (20%).

Остальное приходится на тяжелый газойль или крекинг-остаток, кокс и потери.

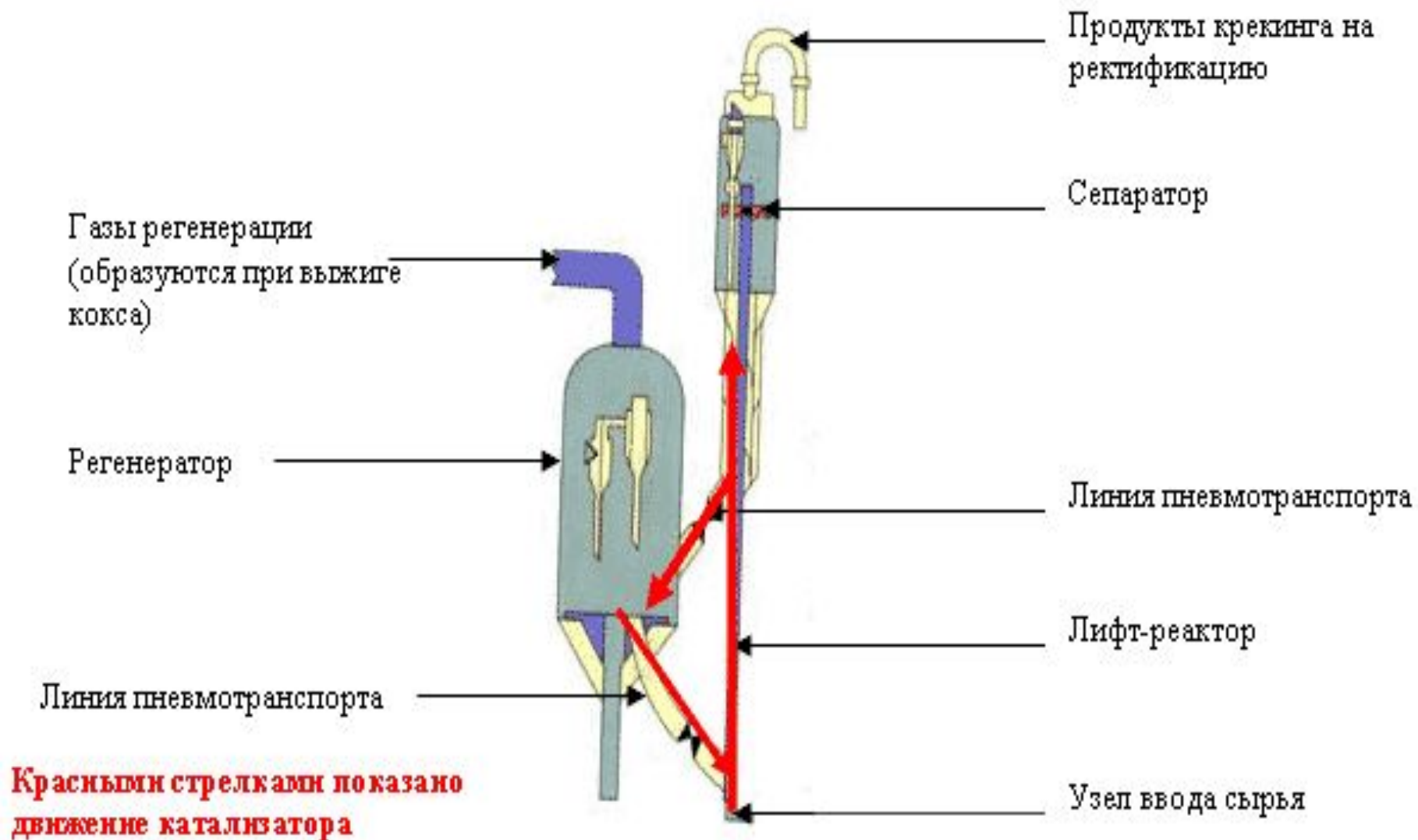
### 3 Стадия: каталитический крекинг нефтяных фракций

Микросферические катализаторы крекинга обеспечивают высокий выход светлых нефтепродуктов (68–71 мас.%), в зависимости от марки катализатора.





# Схема реакторно-регенераторного блока установки каталитического крекинга



Реакторный блок каталитического крекинга по технологии ExxonMobil.

В правой части - реактор, слева от него - регенератор.



# 3 Стадия: Риформинг

**Риформинг** - (от англ. **reforming** - переделывать, улучшать) промышленный процесс переработки бензиновых и лигроиновых фракций нефти с целью получения высококачественных бензинов и ароматических углеводородов.

До 30-х годов 20 века риформинг представлял собой разновидность термического крекинга и проводился при 540 °С для получения бензина с октановым числом 70-72.

# 3 Стадия: Риформинг

С 40-х годов риформинг - каталитический процесс, научные основы которого разработаны Н.Д. Зелинским, а также В.И. Каржевым, Б.Л. Молдавским. Впервые этот процесс был осуществлен в 1940 г в США.

Его проводят в промышленной установке, имеющей нагревательную печь и не менее 3-4 реакторов при температуре 350-520 °С, в присутствии различных катализаторов: платиновых и полиметаллических, содержащих платину, рений, иридий, германий и др.

# 3 Стадия: Риформинг

Риформинг осуществляется под высоким давлением водорода, который циркулирует через нагревательную печь и реакторы.

Эти каталитические превращения позволяют дегидрировать нафтеновые углеводороды в ароматические.

Одновременно происходит дегидрирование алканов в соответствующие алкены, эти последние циклизуются тут же в циклоалканы, и с еще большей скоростью происходит дегидрирование циклоалканов в арены. Так, в процессе ароматизации типичное превращение следующее:

***n*-гептан    *n*-гептен    метилциклогексан    толуол.**

В результате риформинга бензиновых фракций нефти получают 80-85 % бензин с октановым числом 90-95, 1-2% водорода и остальное количество газообразных углеводородов

# 4 Стадия: Гидроочистка

**Гидроочистка** – очистка нефтепродуктов от органических сернистых, азотистых и кислородных соединений при помощи молекул водорода.

В результате гидроочистки повышается качество нефтепродуктов, снижается коррозия оборудования, уменьшается загрязнение атмосферы.

Процесс гидроочистки приобрел очень большое значение в связи с вовлечением в переработку больших количеств сернистых и высокосернистых (более 1,9% серы) видов нефти.

# 4 Стадия: Гидроочистка

При обработке нефтепродуктов на гидрирующих катализаторах с использованием алюминиевых, кобальтовых и молибденовых соединений при давлении 4 - 5 МПа и температуре 380 - 420 °С.

происходит несколько химических реакций:

- Водород соединяется с серой с образованием сероводорода ( $H_2S$ ).
- Некоторые соединения азота превращаются в аммиак.
- Любые металлы, содержащиеся в нефти, осаждаются на катализаторе.
- Некоторые олефины и ароматические углеводороды насыщаются водородом; кроме того, в некоторой степени идет гидрокрекинг нафтенов и образуется некоторое количество метана, этана, пропана и бутанов.

# 4 Стадия: Гидроочистка

Сероводород в обычных условиях находится в газообразном состоянии и при нагревании нефтепродукта выделяется из него.

Его поглощают водой в колоннах орошения и затем превращают либо в элементарную серу, либо в концентрированную серную кислоту.

Содержание серы, особенно в светлых нефтепродуктах, можно свести до тысячных долей.

Зачем доводить содержание примесей сероорганических веществ в бензине до такой жесткой нормы?

Все дело в последующем использовании. Известно, например, что чем жестче режим каталитического риформинга, тем выше выход высокооктанового бензина при данном октановом числе или выше октановое число при данном выходе катализата.

В результате увеличивается выход «октан-тонн» - так называется произведение количества катализата риформинга или любого другого компонента на его октановое число.



# 4 Стадия: Гидроочистка

**Нефтепереработчики в первую очередь заботятся об увеличении октан-тонн продукта по сравнению с сырьем**

**Поэтому стараются ужесточить все вторичные процессы переработки нефти.**

**В риформинге жесткость определяется снижением давления и повышением температуры.**

**При этом полнее и быстрее идут реакции ароматизации.**

**Но повышение жесткости лимитируется стабильностью катализатора и его активностью.**

# 4 Стадия: Гидроочистка

**Сера, будучи каталитическим ядом, отравляет катализатор по мере ее накопления на нем. Отсюда понятно: чем меньше ее в сырье, тем дольше катализатор будет активным при повышении жесткости.**

**Как в правиле рычага: проиграешь на стадии очистки - выиграешь на стадии риформинга. Обычно гидроочистке подвергают не всю, например, дизельную фракцию, а только ее часть, поскольку этот процесс достаточно дорог.**

**Кроме того, у него есть еще один недостаток: эта операция практически не изменяет углеводородный состав фракций.**

# 4 Стадия: СЕЛЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА

## **СЕЛЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА нефтепродуктов.**

осуществляется путем экстракции растворителями вредных примесей из нефтяных фракций для улучшения их физико-химических и эксплуатационных характеристик;

один из главных технологических процессов производства *смазочных масел* из нефтяного сырья.

**Селективная очистка основана на способности полярных растворителей избирательно (селективно) растворять полярные или поляризуемые компоненты сырья - полициклические ароматические углеводороды и высокомолекулярные смолисто-асфальтеновые вещества.**