

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 м³/м³ 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_n[Al_nSi_{192-n}O₃₈₄]x260 H₂O, 56<n<75

Размер каналов 7,5Å, полостей 6,6 и 11,8 Å

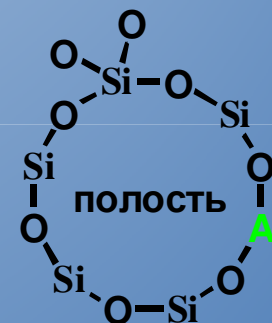
«Y» – 6-тичленный полостной цеолит (Si/Al < 10)

- ZSM-5 – Na_n[Al_nSi_{96-n}O₁₉₂]x16 H₂O, n~3

Размер каналов - 5,1-5,6 Å

«ZSM-5» – 5-тичленный канальный 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.



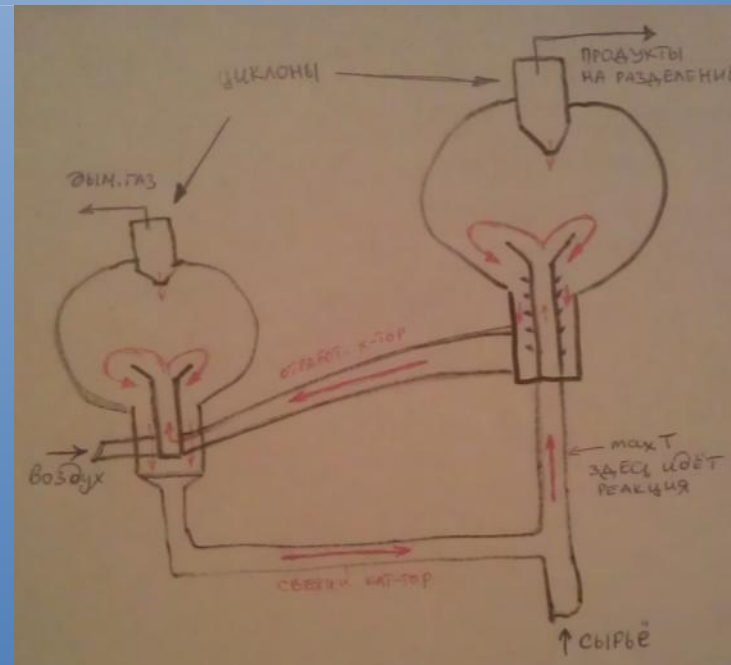
Сырье кат. крекинга

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 псевдоожиженным 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 + H₂S (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:

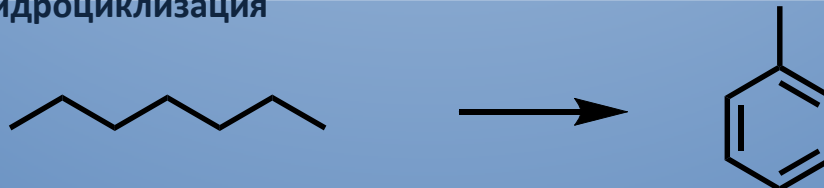
1. Не может перерабатывать конденсированную ароматику.
2. Требуется гидрооблагораживание получаемых моторных топлив.
3. Возникает проблема с использованием остатка.

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 > н-алканы.

Условия риформинга:

- Катализатор
- Температура 480-520°C
- Расход сырья 1-3 ч⁻¹
- Давление до 35 атм
- Кратность циркуляции ВСГ > 1000 нм³/м³.

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.

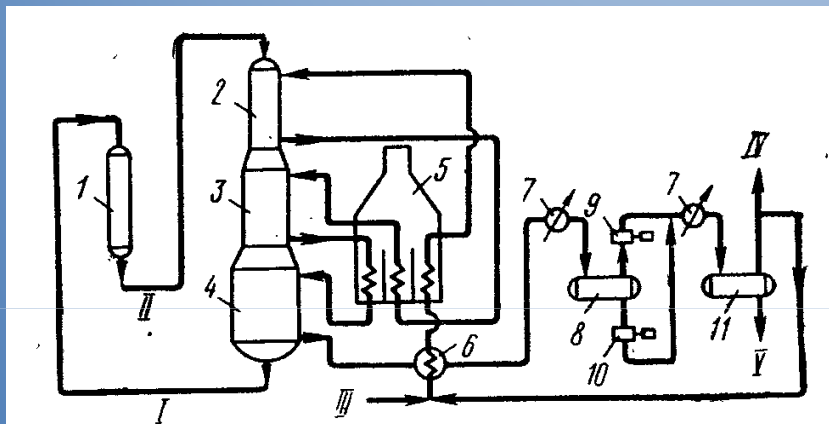


Рис. 101. Принципиальная технологическая схема установки для платформинга с непрерывной регенерацией катализатора:

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 типа продуктов:

- 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.

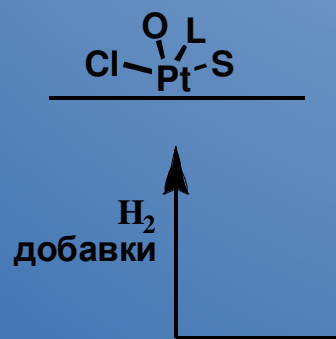
В настоящее время риформинг является основным источником водорода на тех НПЗ, где он есть.

Катализаторы риформинга

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

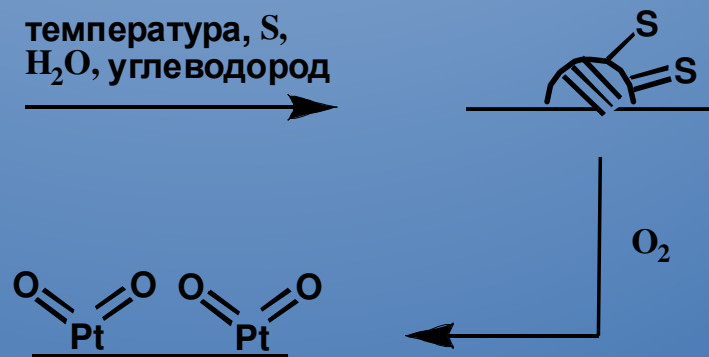
Большое количество работ в ИК по этой теме выполнили д.х.н. Белый А.С., а также чл.корр. Лихолобов В.А.

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 ацетилена.
- 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.

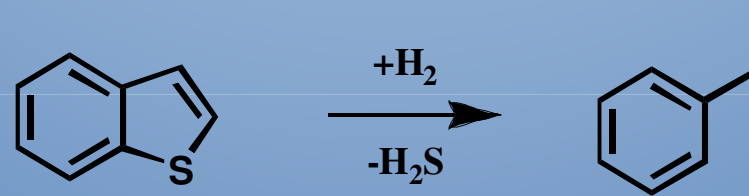
Гидроочистка и гидрооблагораживание.

Назначение:

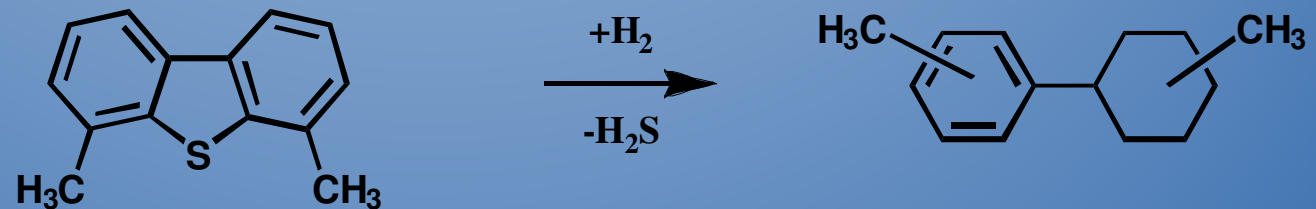
- Удаление из нефтяных фракций соединений серы, а также азота, кислорода, металлов, иногда гидрируются олефины.

Основные реакции:

Очистка бензина:



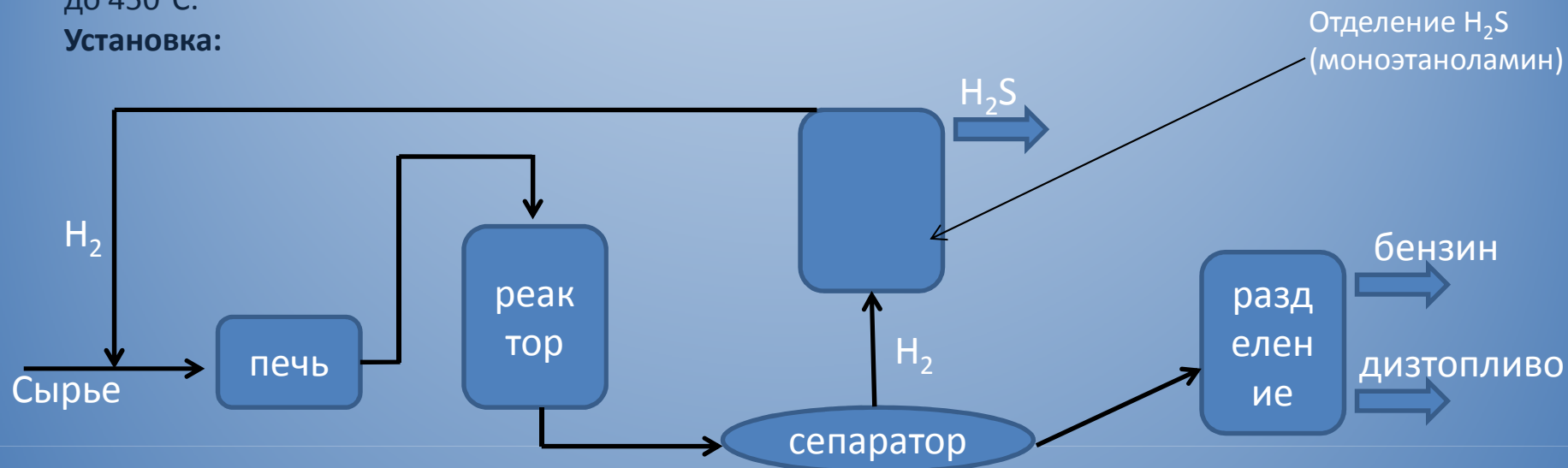
Очистка дизтоплива:



Условия:

до 20 атм, избыток водорода (кратность циркуляции – сотни и тысячи $\text{нм}^3/\text{м}^3$ сырья), температура до 450°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 (Al_2O_3 , 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 прямогонного 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⁻¹, кратность циркуляции водорода – сотни нм³/м³.
- **Продукты:** очень качественные ДТ и масляные фракции, а бензин имеет не очень высокое ОЧ и требует дополнительной переработки.
- **Варианты:** газовый с выходом фракции C₃-C₄ 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 удастся найти.
 - В мире широко используются химические превращения масляных фракций, гидроизомеризация, гидрокрекинг. В России используется только извлечение масел из прямогонных газойлей.