

Тема 4. Переробка нафти та нафтопродуктів

1. Характеристика нафти та нафтопродуктів
2. Способи переробки нафти та нафтопродуктів

4.1 Характеристика нафти та нафтопродуктів

Нафтою називають маслянисту рідину від жовтого до чорного кольору з характерним запахом і густиною 185-1040 кг/м³.

Щойно добута (сира) нафта складається із суміші різних вуглеводнів (від пентану до важких вуглеводнів), мінеральних і механічних домішок (піску, глини), органічних сполук, що містять сірку, кисень, азот тощо. До мінеральних домішок належить вода, в якій розчинені солі NaCl, CaCl₂, MgCl₂ тощо.

За вмістом сірки нафти поділяють на малосірчисті (0,1-0,5% сірки), сірчисті (0,5-3,0% сірки) і багатосірчисті (3,0-5,0% сірки). Сірка спричиняє корозію обладнання як у процесі перероблення нафти, так і під час використання нафтопродуктів.

Перед тим як подати нафту на переробку, з неї вилучають гази, воду, мінеральні солі, механічні домішки та сірку за спеціальними методами.

Очищену від домішок нафту переробляють для отримання пального, мастил, розчинників, окремих вуглеводнів тощо.

Перший нафтопереробний завод в Україні побудовано у 1816 р. в м. Дрогобич (Львівщина).

Нафтопродукти. У процесі перероблення нафти отримують пальне та паливо (рідинне та газове), мастила, розчинники, окремі вуглеводні (етилен, пропілен, метан, ацетилен, бензол, толуол тощо), тверді та напівтверді суміші вуглеводнів (парафін, вазелін), бітуми та пек, сажу, нафтові кислоти та їх похідні тощо.

1. Пальне. Рідинне пальне поділяють на карбюраторне, реактивне, дизельне.

До карбюраторного пального належать авіаційні й автомобільні бензини, а також тракторне пальне (лігроїн - від англ. ligroïne і гас).

Реактивне пальне складають газові фракції різного складу або суміші з бензиновими фракціями. Це пальне використовують в авіаційних реактивних двигунах.

Дизельне пальне складається із газойлів (від газ і англ. oil) і солярових фракцій. Його використовують в авіаційних двигунах внутрішнього згорання.

У світі пальне виробляють з нафти (глибина перероблення у США становить до 92%, в Україні - понад 50%), із вугілля (у Південно-Африканській республіці), цукрової тростини (у Бразилії) тощо.

2. Паливо. Котельне паливо - це мазут. Його використовують на теплових електростанціях, в промислових печах (наприклад, мартенівських) тощо.

Газове паливо - це суміші пропану та бутану в різних співвідношеннях. Його використовують для комунально-побутових потреб.

3. Мастила, їх використовують для змащування машин і механізмів. Залежно від призначення мастила поділяють на індустріальні (веретенні, машинні тощо), турбінні, компресорні, трансмісійні, ізоляційні, моторні. Спеціальні мастила використовують не для змащення поверхонь виробів (деталей, вузлів, механізмів), а як гальмівну рідину в гальмівних сумішах, гідравлічних установках, а також як електроізоляційне середовище у трансформаторах, конденсаторах тощо. Назва цих мастил свідчить про місце їх використання, наприклад, трансформаторне, конденсаторне тощо.

4. Окремі вуглеводні. Ці складові нафти використовують для виробництва полімерів і продукції органічного синтезу (етиловий і метиловий спирт, медичинські препарати, барвники й ін.).

4.2 Способи переробки нафти та нафтопродуктів

Нафту переробляють фізичним та хімічним способами. До них належать:

дистиляція (фізичний спосіб) та крекінг (хімічний спосіб).

1. Дистиляція (від лат. distillatio – стекание краплями - перегонка рідини з метою очищення) **нафти** полягає в поділі нафти на пальні та мастильні фракції (складові). Цей поділ ґрунтується на різній температурі кипіння окремих фракцій.

Дистилують нафту за умов запобігання розкладання вуглеводнів. При такому способі перероблення нафти кількість отриманого бензину становить лише 5-20% кількості перероблюваної нафти.

Для точнішого розділення багатокомпонентної суміші, якою є нафта на окремі фракції, використовують **ректифікацію** (від лат. rectificatio – випрямлення - очищення легкокипящих рідин в особливих апаратах). Пальні фракції отримують у колоні за атмосферного тиску, а мастильні - у разі вакууму.

Спрощену схему атмосферно-вакуумної технологічної системи дистиляції нафти та мазуту зображено на рисунку 4.1.

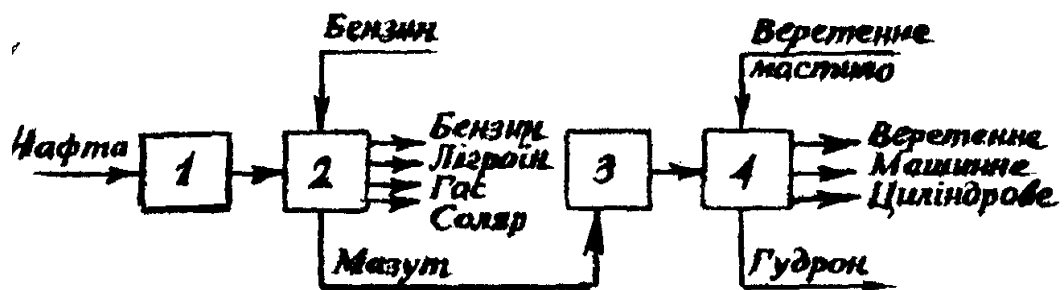


Рисунок 4.1 - Спрощена схему атмосферно-вакуумної технологічної системи дистиляції нафти та мазуту

1. Отримання пальних фракцій. Очищену нафту через систему теплообмінників за допомогою pomp подають до трубової печі, де вона нагрівається до температури 350°C (це температура кипіння нафти) (1), а звідси вона надходить до ректифікаційної колони для розділення на фракції (2). У верхній частині колони випари нафти зрошують бензином. Фракції, що киплять за низьких температур, випаровуються і піднімаються, а ті, що киплять за

високих температур (мазут), стікають у нижню частину колони.

У середині колони по висоті розміщені тарілки з отворами для проходження пари угору та стікання рідин. На тарілках унаслідок зустрічного руху рідини та газу вуглеводні, які мають низьку температуру кипіння, переходять у пару, а ті, які киплять за високої температури, конденсуються та стікають вниз. Таким чином, у різних температурних зонах колони виділяються різні фракції (згори вниз): бензин, лігроїн, гас, соляр (легкий газойль).

У сучасних колонах діаметром 6 м і висотою 50 м, які мають до 80 тарілок, за рік переробляють до 12 млн. т нафти. Внаслідок перероблення отримують 14,5% бензину (температура відбору - до 170°C), 7,5% лігроїну (160-200°C), 18% гасу (200-300°C), 5% соляри (300-350°C), решта - мазут, який збирається у нижній частині колони.

Якщо в мазуті міститься понад 1% сірки, то його спалюють в печах. У разі меншої кількості сірки мазут дистилюють для отримання мастильних фракцій або використовують у процесі крекінгу для отримання додаткової кількості бензину.

2. Отримання мастильних фракцій. Мастильні фракції отримують у колоні, де тиск понижений до 0,08-0,09 МПа. Отже, мазут, нагрітий у печі (3) до кипіння, надходить до ректифікаційної колони, де на тарілках конденсуються мастильні фракції (залежно від температури кипіння) (4): 10-12% веретенного мастила, 5% машинного, 3% легкого та 7% важкого циліндрового. Внизу колони збирається до 30% гудрону (від франц. goudron - дьоготь, смола).

Дистиляцією отримують незначну кількість бензину й до того ж низької якості. Для збільшення кількості бензину та поліпшення його якості використовують хімічні способи. Серед них процес крекінгу нафтопродуктів.

2. Крекінгом (від англ. cracking (crack) - розщеплювати) називають переробку нафтопродуктів, під час якої великі молекули вуглеводнів розщеплюються на малі. Наприклад, $C_{14}H_{30} \rightarrow C_7H_{16} + C_7H_{14}$.

У нафтовій промисловості використовують різні види крекінгу. До них

належать термічний, каталізний тощо.

1) Термічне перероблення нафтопродуктів. Термічне перероблення нафтопродуктів поділяють на термічний крекінг, піроліз і коксування.

А) термічний крекінг нафтопродуктів проводять за температури 470-540°C і тиску 2-7 МПа. Вуглеводні починають розщеплюватися за температури 380-400°C. Рідинний крекінг проходить у двофазній системі: рідина - пара, сировиною є мазут. У процесі нагрівання молекули мазуту розщеплюються з утворенням бензину, газу, коксу та залишку.

Крекінг-залишок використовують для виробництва пального або на теплових електростанціях, морських суднах чи в промислових печах.

Б) піроліз нафтопродуктів. Піролізом (від грецьк. піро... - вогонь і ...ліз - розпад) називають розщеплення великих молекул вуглеводнів на простіші за високої температури (700-1000°C) і тиску, близького до атмосферного. Внаслідок розщеплення молекул гасу або легкого газойлю отримують до 50% газу, ароматичні вуглеводні та смолу.

Гази піролізу відрізняються від газів крекінгу більшою кількістю етилену, пропілену, бутилену, які є сировиною для виробництва продукції органічного синтезу (етиловий і метиловий спирт, оцтова кислота, барвники, лікарські препарати) і особливо для виробництва синтетичних волокон, пластмас, каучуків тощо.

У процесі піролізу обладнання більш матеріаломістке, ніж у процесі термічного крекінгу, оскільки пара нафтових фракцій погіршує умови передачі теплоти в трубових печах, що призводить до збільшення довжини труб у печі. Окрім того, збільшуються витрати теплоти на нагрівання.

У даний час відомо багато нових видів піролізу: із застосуванням каталізаторів, у присутності водню (гідропіроліз) тощо.

В) коксування нафтопродуктів - розкладання нафтових залишків (мазуту, гудрону, крекінг-залишку) при нагріванні без доступу повітря.

Цей процес проводять для отримання додаткової кількості рідинного

пального та коксу, який згорає без твердого залишку (жужелиці). Отриманий кокс використовують для виробництва електродів, необхідних металургії, карбідів для авіаційної та ракетної техніки, ядерної енергетики тощо. Чистий вуглець використовують як сповільнювач нейтронів у атомних реакторах.

2) Каталізні процеси. У даний час термічні способи перероблення нафтових фракцій швидко витісняються менш енергомісткими та ефективнішими - каталізними, які порівняно з термічними проходять з більшою швидкістю за нижчих температур і тисків. Окрім того, вони дають можливість перероблювати нафтопродукти з великим вмістом сірки.

Каталізні процеси, які використовують при переробленні нафтопродуктів, поділяють на каталізний крекінг і каталізний реформінг (англ. reforming від лат. reformare – перетворюю).

А) каталізний крекінг - проводять у контактному апараті з рухомим каталізатором за температури 450°C і тиску 0,1-0,2 МПа. Контактний апарат є складовою елемента технологічної системи, спрощену схему якої показано на рисунку 4.2.

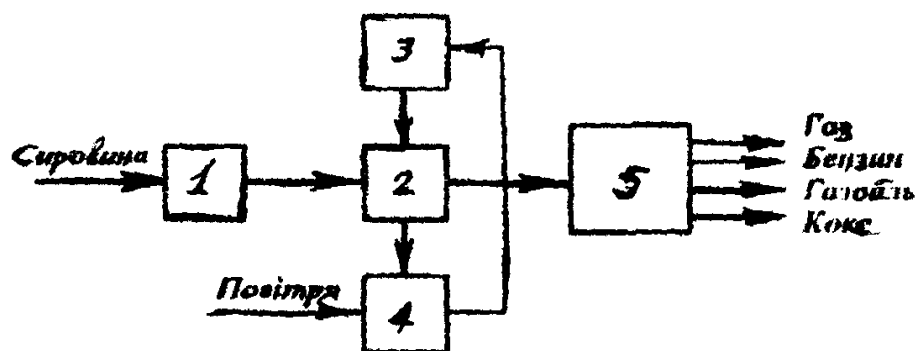


Рисунок 4.2 – Спрощена схема технологічної системи каталізного крекінга нафтопродуктів

Сировину (солярову, газову чи іншу фракцію) нагрівають у печі (1) за температури 350-360°C і спрямовують до реактора (2), в який із бункера (3) подають каталізатор (алюмосілікат) у вигляді дрібних частинок. У реакторі відбувається каталіз сировини. У процесі перерозподілу водню між молекулами

нафтопродуктів виділяється кокс (вуглець), який осідає на поверхню каталізатора та зменшує його активність. Для відновлення активності каталізатор регенерують. Відбувається це таким чином. Під дією власної маси відпрацьований каталізатор падає вниз реактора, де його обдувають паром, після чого він надходить до регенератора (4). У регенераторі каталізатор обдувають повітрям, нагрітим до температури 550-600°C. За цих умов вуглець згорає. Теплоту, яка виділяється при цьому, використовують для отримання пари та нагрівання сировини. Таке ощадне використання теплоти зменшує енергетичні затрати, спрощує обладнання та полегшує його експлуатацію. Відновлений каталізатор під тиском повітря знову повертається до бункера (3), а звідси - до реактора (контактного апарата) (2). Цей процес безперервний. Продукти крекінгу з реактора надходять до ректифікаційної колони (5), де розділяються на фракції: газ, бензин, газойль, кокс.

Порівняно великий вихід бензину з добрими антидетонаційними (противибуховими) властивостями є однією з переваг каталізного крекінгу порівняно з термічним. Друга перевага цього способу полягає в отриманні бензину з малим вмістом сірки незалежно від її кількості в сировині. А це дуже важливо, оскільки добування нафти, яка містить незначну кількість сірки, скорочується, а зростає добування нафти з великим вмістом сірки.

Щоб поліпшити якість бензину та збільшити його октанове число, впроваджують каталізний реформінг.

Б) каталізний реформінг. На відміну від крекінгу реформінг проводять з участю водню у присутності каталізаторів платини, оксиду молібдену тощо.

Відомо кілька промислових способів реформінгу, які різняться каталізаторами, температурою, тиском і способом регенерації каталізаторів.

Найчастіше застосовують каталізний реформінг із використанням платинового каталізатора (платина нанесена на поверхню оксиду алюмінію) в середовищі водню за температури 470-540°C і тиску 2-4 МПа. Цей процес називають платформінгом. Переробляють легкі нафтові фракції - малооктанові

бензини. Якщо платформінг проводять за тиску 1,5-3,0 МПа, то отримують бензол, толуол, ксилол; за тиску ~ 5 МПа утворюється дуже якісний бензин з октановим числом 98 з незначним вмістом сірки та стійким при зберіганні.

Отримані нафтопродукти в більшості випадків не готові до використання, оскільки містять різні домішки, які впливають на стабільність властивостей. Щоб позбутися цих домішок використовують хімічні та фізико-хімічні способи очищення: лугом (NaOH), сірчаною кислотою (H_2SO_4), проводять адсорбцію (від лат. ad... і sorbere – поглинати – поверхнєве поглинання якої-небудь речовини з газоподібного середовища чи розчину), екстракцію (від лат. extrahō - вилучаю) тощо. Очищення нафтопродуктів робить їх дорожчими, але якіснішими.