**Вступ**

Тема реферату «Переробка нафти і нафтопродуктів» з дисципліни «Загальна хімічна технологія».

Мета роботи – розглянути питання:

- Добування нафти, її склад.

- Головні нафтопродукти.

- Методи переробки нафти: перегонка, термічний і каталітичний крекінг, піроліз, риформінг.

##### Добування нафти, її склад

Нафта і рідкі нафтопродукти, що одержують при її переробці, служать основними рідкими паливами. Раціональне використання нафти базується на її глибокій хімічній переробці з максимальним виходом легких, світлих продуктів (бензин) і газоподібної вуглеводневої сировини для хімічної промисловості.

Нафта залягає в пористих шарах осадових порід на глибині від 100 до 6000 метрів, обсяг скупчень може досягати мільярдів кубометрів. Покладам нафти супроводжують побіжні пальні гази, які знаходяться під великим тиском. Витяг нафти проводять різними методами:

* фонтанним;
* компресорним;
* глибинно-насосним.

Нафта, що надходить на поверхню, у своєму складі містить:

1. побіжні гази - 50-100 м3/т,
2. воду - 200-300 кг/т;
3. мінеральні солі: 10-15 кг/т.

Тому на нафтових промислах роблять підготовку нафти до переробки. Вона полягає в наступному:

1. видалення розчинених газів;
2. видалення мінеральних солей; .
3. зневоднювання нафтової емульсії.

Одночасно зі зневоднюванням відбувається і знесолення нафти.

Нафта являє собою складну суміш різноманітних хімічних сполук: у першу чергу - вуглеводнів.

До складу нафти входять:

1) рідкі і розчинені тверді парафінові вуглеводні (алкани);

2} нафтенові вуглеводні ( циклоалкани);

3) ароматичні вуглеводні (арени).

Нафта містить: нафтенові кислоти, смолисті й асфальтові речовини, сірчисті сполуки, азотисті сполуки й інші. Елементарний склад нафти (у % мас): - вуглець 83-87, водень 12,5-14, сірка 0,3-3, кисень 0,1-1,азот до 0,4.

1. **Основні нафтопродукти**

На НПЗ із нафти виробляють:

1. індивідуальні парафінові, олефинові й ароматичні сполуки, котрі є сировиною органічного синтезу;
2. пальні і мастильні матеріали;
3. моторні палива (авіаційні, автомобільні бензини, керосин, лігроїн),
4. дизельне паливо;
5. тверді і напіврідкі суміші парафинів (парафін, вазелін);
6. бітуми,електродний кокс, розчинники;
7. мастила.
8. **Класифікація нафти**

За хімічним складом нафти відносять до: парафінових; парафіно-нафтенових; нафтенових; парафіно-нафтено-ароматичних; нафтено-ароматичних; ароматичних.

По вмісту S нафти відносяться до: малосірчаних S до 0,5%; сірчаних S 0,5-2%; високосірчаних S>2%.

По густині нафти підрозділяють на: легкі d1515<0.828 ; втяжеленні d1515 =0,828-0,884; тяжкі d1515 >0,884.

Згідно технологічній класифікації нафти, прийнятої в Україні, клас нафти характеризує вміст сірки, тип — вихід моторних палив, група та подгрупа — вихід та якість мастил, вид — вміст парафінів у нафті. Технологічна класифікація діє з 1967 р.

Класи нафти:

1 – вміст S<=0.2%,

2 - вміст S від 0.2 до 2%,

3 - вміст S>2%.

Типи нафти:

1 – вміст світлих >=55%;

2 – вміст світлих 45,0-54,9%;

3 – вміст світлих <45%.

Групи нафти:

1 – вміст базових мастил >25% (у мазуті >45%);

2 - вміст базових мастил 15-24,9% (<45%);

3 - вміст базових мастил 15-24,9% (30-45%);

4 - вміст базових мастил <15% (<30%).

Підгрупи нафти:

1 – індекс в’язкості базових мастил >95;

2 - індекс в’язкості базових мастил 90-95;

3 - індекс в’язкості базових мастил 85-90;

4 - індекс в’язкості базових мастил <85.

Види нафти:

1 – малопарафіністі, вміст твердих парафінів<1,5%;

2 – парафіністі — 1,5-6%;

3 – високопарафіністі — >6%.

З цих показників створюють шифр нафти.

Наприклад, самотлорська нафта має шифр 21122.

Це сірчана (тип 2 S≈1%), парафініста (вид 2 — твердих парафінів ≈2,3%), нафта з вмістом світлих до 60% — тип 1, зі значним вмістом базових мастил (група 1, підгрупа2). Клас нафти дозволяє визначити вміст S в нафтових фракціях, вид — можливість отримання літніх та зимових палив.

1. Методи переробки нафти

Розрізняють первинні і вторинні методи переробки нафти.

Первинні (фізичні) методи засновані на різних температурних інтервалах кипіння окремих фракцій нафти - це прямий відгін нафти.

Вторинні (хімічні) методи засновані на повному перетворенні нафтової сировини під дією підвищеної температури і тиску, а також застосування каталізаторів; це різні види крекінгу і риформінгу нафти.

Усі методи засновані на високотемпературних ендотермічних процесах і реакціях, тобто для їхнього здійснення необхідне підведення тепла ззовні.

1. **Первинна переробка нафти (прямий відгін нафти)**

У промислових умовах перегонка нафти здійснюється одноразовим випаром з подальшою ректифікацією, при якій відбирають наступні світлі фракції: бензинову (до 180 °С), гасову (120-315 °С), дизельну чи гасо-газойлеву (180-350 °С) і різні проміжні відгони. Світлі фракції за допомогою наступного очищення, змішання, а іноді і після вторинного перегону перетворюються в продукти прямого гону нафти.

До світлих товарних нафтопродуктів прямого перегону відносять бензин (автомобільний і авіаційний), розчинник у лакофарбовому виробництві, що заміняє скипидар, ("уайт-спірит"), розчинник для гумової промисловості, екстракційний, петролейний ефір, лігроїн (приладовий), гас (освітлювальний, для технічних цілей). Мазут переробляється перегоном під вакуумом для одержання масляних фракцій.

Дистиляційні олії (авіаційні, автомобільні, дизельні, індустріальні і білі), що утворюються після перегону мазуту, відбираються за в'язкістю, а не за температурою кипіння і густиною.

Залишок після перегону мазуту (вище 500 °С) називається гудроном, чи напівгудроном у залежності від в'язкості. Використовуються вони для готування високов'язких мастил, будівельних і дорожніх нафтових бітумів. "Залишковими оліями" називають продукти, що одержують з гудронів екстракцією органічними розчинниками

Перегоном нафти називають процес її термічного поділу на частини (фракції) без помітного розкладання вуглеводнів, що входять до складу нафти, Здійснюють на одно- або двоступінчатих установках. В одноступінчатих установках перегонку ведуть при атмосферному тиску з одержанням моторних палив і мазуту, що застосовується як паливо.

Більш раціональне застосування двоступінчатих установок:

1. на першій ступіні при атмосферному тиску одержують моторні палива і мазут;
2. на другій ступіні при зниженому тиску виділяють з мазута мастила і гудрон, що переробляється в пек, асфальт, нафтовий кокс. Перегонку ведуть під вакуумом, щоб не відбувалося розщеплення важких вуглеводнів.
3. Термічні процеси переробки

У залежності від умов і призначення поділяються на:

1. термічний крекінг;
2. піролиз;
3. коксування.

Так як, нафта складається з великого числа індивідуальних вуглеводнів, при високих температурах будуть протікати різноманітні реакції. Поряд з термічним розпадом будуть здійснюватися реакції синтезу, ізомеризації, причому багато з цих реакцій - оборотні.

Для деструктивної переробки нафтової сировини характерні наступні реакції: деалкілування (укорочення бічних парафінових ланцюгів ), полімеризація, циклізація алкенів (алкени в сировині відсутні, але утворюються при дегідруванні алканів), дециклизація (утворюються ароматичні вуглеводні), розпад моноциклічних вуглеводнів на алкани й алкени.

1. **Деструктивна перегонка нафти (крекінг) (вторинні або хімічні методи переробки)**

У результаті первинної переробки нафти з неї виділяють у виді окремі фракції речовини, що входять у її склад. Використання деструктивних методів дозволяє одержувати нові речовини, що є товарними продуктами, необхідними для різних галузей народного господарства.

Процеси крекінгу поділяються на:

1. термічні - процеси розщеплення вуглеводнів під дією високих температур і тиску;
2. термокаталитичні – процеси, які протікають під впливом температури в присутності каталізаторів.

Переваги термокаталітичних процесів:

1. протікають з більшою швидкістю при більш низьких температурі і тиску, за рахунок застосування каталізаторів;
2. збільшується вихід коштовних продуктів, підвищується їхня якість за рахунок застосування селективних каталізаторів;
3. можливість одержання продуктів заданого складу.

Термічний крекінг

Як сировина для крекінгу служать різні фракції: газойль, солярка, гас, мазут, гудрон, а також бензин прямого перегону нафти. Різні види сировини доцільно піддавати крекінгу окремо, підбираючи для кожного процесу відповідні умови.

Термічний крекінг здійснюється в двох основних варіантах: у рідкій фазі (тиск 2-7 МПа, температура 450-500 °С) і в паровій фазі (тиск 0,2 - 0,5 МПа, температура 550-600 °С). При рідкофазному крекінгу більший вихід бензину і менше газу, ніж при парофазному крекінгу.

Крекінг нижчих алканів і прямогінних бензинів, у складі яких є рідкі алкани, може служити джерелом одержання ненасичених вуглеводнів, тому що вони піддані в цих умовах в основному реакціям дегідрування. Середні і вищі алкани в умовах крекінгу розщеплюються на граничні і неграничні вуглеводні з меншою молекулярною масою.

Константа швидкості реакції крекінгу алканів при одній і тій же температурі росте зі збільшенням їхньої молекулярної маси. Тому для досягнення однакової глибини перетворення важкої нафтової сировини потрібно менше часу, ніж при крекінгу легких фракцій.

Механізм крекінгу олефінів досить складний, оскільки одночасно протікають реакції розкладу і синтезу. Реакції розкладу починаються лише при температурах вище 425 °С. Як і при крекінгу алканів первинною реакцією розкладання олефінів є насичені та ненасичені вуглеводні, або водень і діолефін.

Нафтени більш стабільні за алкани. Розщеплення протікає за радикальним неланцюговим механізмом. Можливо також протікання реакції гідрогенізації нафтенів з послідовним утворенням з циклогексану, наприклад, спочатку циклоолефінів, потім циклодіолефінів і бензолу. У нафтенів з довгими бічними ланцюгами відбувається при крекінгу їхнє укорочення (деалкіліровання). Біциклічні нафтени піддаються дециклізації.

Ароматичні вуглеводні найбільш стійкі до дії високих температур. Для них характерні реакції ущільнення, що йдуть без розкриття бензольного кільця, і тому арени можуть накопичуватися при крекінгу в продуктах реакції в міру збільшення глибини перетворення.

При крекінгу нафтової сировини в результаті складних реакцій полімеризації і поліконденсації з олефінів і аренів на стінках реакційних апаратів з'являються відклади нафтового коксу чи карбоїдів, що небажано.

Внаслідок того, що в практиці крекінгу піддаються складні суміші і виходять продукти дуже складного хімічного складу, важко встановити безпосередній зв'язок між компонентами сировини й одержуваними продуктами. Швидкість крекінгу в однакових умовах зростає з підвищенням температури кипіння вихідних нафтових фракцій. У сумішах швидше всього крекуються термічно менш стійкі високомолекулярні алкани й арени з довгими бічними ланцюгами.

Швидкість реакцій крекінгу, кількість і якість одержуваних продуктів залежать від температури, складу сировини, тривалості крекінгу при заданій температурі, а також тиску в реакційній зоні. При термічному крекінгу одночасно протікають реакції термічного розкладання з поглинанням тепла і реакції ущільнення, з виділенням тепла, але тому що сумарний тепловий ефект негативний, необхідно підводити теплоту ззовні.

Основні, продукти термічного крекінгу:

1) вуглеводневий газ (етан, пропан, етилен, пропилен), служить сировиною для органічного синтезу;

2) крекінг-бензин, характеризується низьким октановим числом;

3) гасо-газойлева фракція, використовується як дизельне паливо;

4) термогазойль, використовується для виробництва технічного вуглецю;

5) крекінг-залишок (казанове паливо), його якість краще, ніж якість прямогонного мазуту (більш висока теплота згоряння, більш низькі температура замерзання і в'язкість).

##### Піролиз

Основне призначення процесу піролізу вуглеводневої сировини - одержання нижчих алкенів. Процес ведуть при 700-1000 °С під тиском, близьким до атмосферного.

У промислових умовах для виробництва етилену і пропилену проводять піроліз нафтових фракцій. Найбільш високий вихід етилену досягається при піролізі легких бензинів парафінової групи з великим вмістом вуглеводнів нормальної будови. Поряд з етиленом і алкенами С3 - С4 утворюється значна кількість рідких продуктів, що містять алкени, циклоалкени, алкадієни С5 і вище, а також арени С6-С8 і ін. компоненти. Вихід продуктів при піролізі різних бензинів складає (% мас): етилен 22-32; пропілен 10-17; фракція С4 -- 5-12, арени 6-13.

У зв'язку з ростом цін на прямогінні бензини і їхні недостатні ресурси в ряді країн як сировину для піролізу застосовуються гасо-газойлеві фракції з температурою перегонку 170-380°С. При піролізі газойлів вихід етилену складає 16-23, пропілену - 15, рідких продуктів - 50 % (мас).

На сьогодні спостерігається стійка тенденція залучення в процес піролізу все більш важкої сировини, що обумовлено недостатністю низькокиплячих фракцій нафти і підвищенням попиту на більш важкі продукти піролізу (пропілен, бутилен, бутадієн, арени й ін.) Однак перехід на більш важку сировину пов'язаний з істотною реконструкцією установок піролізу через підвищення коксоутворення. Вибір сировини обумовлює вартість продукту, тому що на нього припадає понад 70 % собівартості етилену.

Коксування нафтових залишків

Процес глибокого розкладання нафтових фракцій без доступу повітря з метою одержання нефтянного коксу і рідкого палива (бензин, газойль) при температурі 400-500°С.

Коксування дозволяє утилізувати прямогонні залишки: мазути, гудрони, асфальти, крекінг-залишок. Промислові процеси коксування поділяють на три типи: безперервні, напівбезперервні і періодичні, найбільше поширення на сьогодні має напівбезперервний процес в установках уповільненого коксування, що протікає при 505-515°С під тиском 0,2-0,3 МПа. У результаті коксування крім нафтового коксу одержують бензин, газ, середні і важкі коксові дистиляти, вихід і якість яких залежить від хімічного і фракційного складу сировини.

Утворення коксу відбувається за схемою:

нафта переробка крекінг склад

арени ⇒смоли ⇒асфальтени ⇒кокс ⇒графит.

Нафтовий кокс використовується в якості відновлювача в хімічній технології, для готування анодів у металургії, у виробництві абразивів і вогнетривів, для виробництва карбіду, сірковуглецю.

1. **Термокаталитичні процеси**

Включають:

- каталітичний крекінг;

1. каталітичний риформинг;
2. гідрокрекінг.

Каталізатори, використовувані в цих процесах, повинні характеризуватися наступними показниками:

- високорозвиненою поверхнею;

1. високою активністю;
2. стійкістю до контактних отрут;
3. підвищеною механічною міцністю, тому що процес ведуть у зваженому шарі або в потоці каталізатора, що рухається, тобто в умовах тертя зерен одне об одне;
4. простота регенерації, тому що в процесі крекінгу поверхня каталізатора дуже швидко блокується шаром коксу.

Каталітичний крекінг

Для проведення процесу використовуються синтетичні алюмосиликатні каталізатори, які містять у своєму складі цеоліти: алюміний, кремній,лужні метали.

Особливість крекінгу: швидка дезактивація каталізатору (пори каталізатору закоксовуються через 10-15 хвилин роботи). Тому крекінг чергується з регенерацією. Вона полягає в випалюванні коксу і смолистих відкладень з поверхні катализатору повітрям при температурі 550-600°С. Для зберігання катализатору від локальних перегрівів повітря розбавляють інертним газом.

Від складу сировини залежить:

1. дезактивація каталізатору;
2. вихід рідких і газоподібних продуктів.

Тому із сировини, що надходить на крекінг, видаляють сірчисті сполуки, які знижують активність каталізатору.

Вихід продуктів крекінгу залежить від часу зіткнення реакційної маси з каталізатором. Зі збільшенням часу контакту збільшується ступінь перетворення сировини й одночасно вихід газів, бензину і коксу.

З підвищенням температури вихід бензину збільшується за рахунок розкладання важких вуглеводнів, потім вихід зменшується, тому що відбувається розщеплення легких вуглеводнів з утворенням газів. Тому температура процесу 450-500°С. Кокс, що утворюється, дезактивує каталізатор. Регенерований каталізатор знову повертається в реактор.

Контакт сировини з каталізатором здійснюється:

* у щільному шарі каталізатора, що рухається зверху вниз;
* в зваженому шарі каталізатора;
* у висхідному потоці суспензії каталізатора.

Недолік установки крекінгу з щільним шаром каталізатора, що рухається: неповне використання внутрішньої поверхні зерен каталізатора. Тому широке поширення одержали установки крекінгу в киплячому шарі. У цих апаратах година перебування каталізатору в зоні реакції складає 1,5-6 хв. Реактор крекінгу в киплячому шарі складається з двох зон: зони каталізу і зони регенерації - розташованих над зоною каталізу.

Каталітичний риформінг

Використовується для підвищення октанового числа бензинових фракцій і для одержання аренів. У процесі риформінгу молекули вуглеводнів піддаються перебудові без зміни числа вуглецевих атомів у молекулі.

В основі процесу лежать реакції:

1. дегідрування циклоалканів в арени;
2. дегідроциклізація алканів.

При риформингу протікають побічні процеси:

- крекінг вищих вуглеводнів з утворенням газоподібних алканів і алкенів;

- дегідроконденсація ароматичних вуглеводнів

Вихід аренів росте з підвищенням температури і зниженням тиску. Так як реакція дегідроконденсації оборотна, риформінг проводять під тиском водню, що запобігає виділенню коксу і збільшує термін служби каталізатора.

Температура риформінгу залежить від застосовуваного каталізатора:

1) каталізатори на основі осидів хрому і молібдену. Процес ведуть при температурі 480-550°С, під тиском водню 1,5-2,5 МПа.

2) алюмоплатиновий каталізатор (найбільш розповсюджений). Підвищення вмісту платіни в каталізаторі збільшує його активність і приводить до збільшення октанового числа бензину. З іншого боку, зі збільшенням вмісту платіни пришвідчуються реакції з утворенням метану і розщеплення циклоалканів, що зменшує вихід бензину. Ці каталізатори дуже чуттєві до сірчистих і азотистих сполук, домішок свинцю, миш'яку, вологи. Тому сировину очищують й осушують. Процес ведуть при температурі 470-540°С, тиску 2-4 МПа в атмосфері- воденьміського газу.

Основні продукти ріформингу:

* воденьміський газ використовується частково для відшкодування втрат газу, а більша частина направляється на установки гідрокрекінгу і гідроочищення нафтопродуктів;
* риформат використовується як автомобільний бензин або направляється на виділення аренів.

Гідрокрекінг

Гідрогенізаційний крекінг (деструктивна гідрогенізація) дозволяє одержувати значну кількість легких продуктів при використанні як сировини важких нафтових дистилятів, важких нафт, нафтових залишків-малоцінних мазутів. При цьому процесі одержують бензин, дизельне і котлове паливо. Процес протікає в одну чи в дві стадії (у випадку важкої сировини). Двостадійний процес включає рідиннофазну гідрогенізацію (температура 420-500 °С, тиск 3-10 МПа, каталізатор - суспензія оксиду заліза (III)), у результаті якої одержують у невеликих кількостях газ і бензин, а в основному - широку фракцію (200-350 °С), що служить сировиною для другого етапу - парафазної гідрогенізації.

Парафазна гідрогенізація (температура 380-420 °С, тиск до 10 МПа, каталізатори - сульфіди й оксиди металів, а також Pt, Pd на алюмосилікатах) дозволяє одержувати бензин, гас, газойль і газ, що включає головним чином залишковий водень, якого витрачається 1-3 %. Бензин гідрогенізації з напівгудрону грозненської нафти складається в основному з алканів (47-70 %), нафтенів (26-36 %), аренів (3-10 %) і невеликої кількості олефінів і має октанове число менше 70.

**Висновок**

У процесі виконання роботи були розглянуті наступні питання згідно теми «Переробка нафти і нафтопродуктів»:

- Добування нафти та її склад;

- Основні нафтопродукти;

- Класифікація нафти;

- Методи переробки нафти;

- Первинна переробка нафти;

- Термічні процеси переробки нафти;

- Деструктивна перегонка нафти (крекінг);

- Термокаталитичні процеси та ін..

**Література**

1. Мухленов И.П. и др. Общая химическая технология. – М.: Высшая школа, 1991.-С.228-297,395
2. Кутепов А.М. и др. Общая химическая технология. – М.: Высшая школа, 1990.-С. 398-423