

Лекция 6

**Физико-химические процессы
переработки нефти.
Термические процессы.**

Содержание лекции

1. **Основные понятия в технологии переработки нефти ч II.**
2. **Особенности физико-химической технологии переработки углеводородного сырья**
3. **Классификация физико-химических процессов переработки углеводородного сырья.**
4. **Термические процессы. Химизм и механизм термических превращений**
5. **Основные факторы термических процессов**
6. **Общие свойства продуктов термических процессов**
7. **Термический крекинг под давлением.**
8. **Висбрекинг.**
9. **Производство нефтяных пеков.**
10. **Производство технического углерода.**
11. **Коксование. Классификация.**
 - 11а. **Периодическое коксование.**
 - 11б. **Замедленное коксование. Прокалка кокса.**
 - 11в. **Непрерывное коксование.**
12. **Пиролиз. Технологическая схема. Основные показатели процесса. Материальный баланс.**
13. **Термогидрокрекинг под давлением.**
14. **Производство битумов.**

1. Основные понятия в технологии переработки нефти. ч. II.

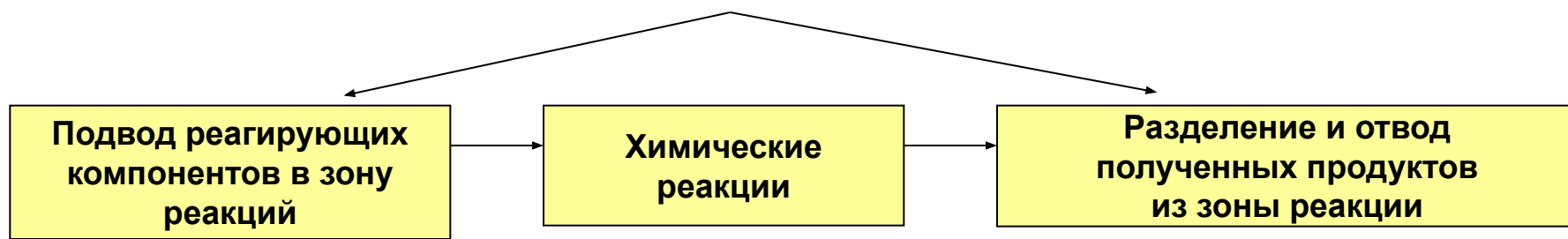
- **Физико-химическая технология переработки нефти – это технология, которая рассматривает наряду с физическими процессами (тепло- и массообмена, сорбции и т.д.) химические процессы (расщепление, конденсация, замещение и т.д.) и регулирует получение углеводородных продуктов требуемого состава и качества**
- **Деструктивные процессы - физико-химические процессы разрушающие макромолекулы под действием тепла, катализатора, приводящие к уменьшению или увеличению молекулярной массы, изменению строения макромолекул, их физических и механических свойств**
- **Вторичные процессы – физико-химические процессы после первичных получили название вторичных.**

2. Особенности физико-химической технологии переработки углеродного сырья.

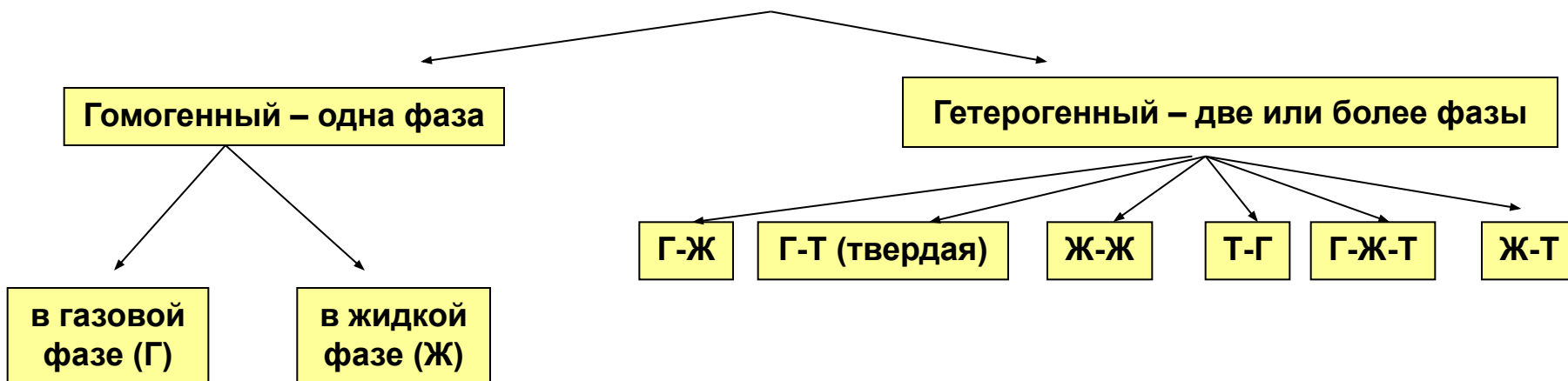
Теоретические основы

- все процессы переработки делятся на физико-химические и химические

Физико-химический процесс

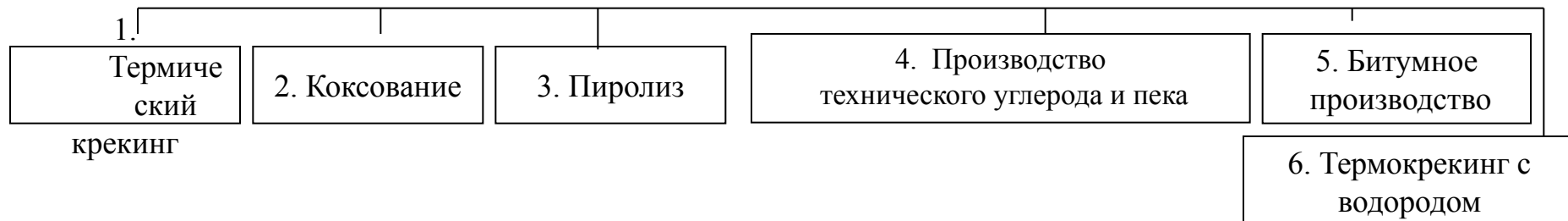


технологический процесс по агрегатному состоянию

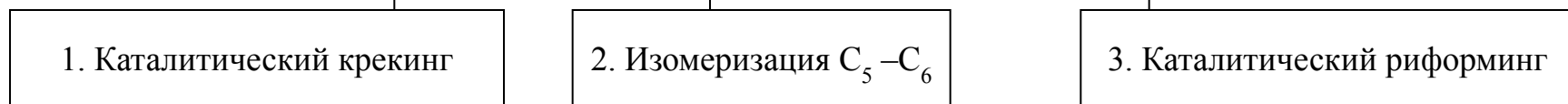


3. Классификация физико-химических процессов переработки углеводородного сырья

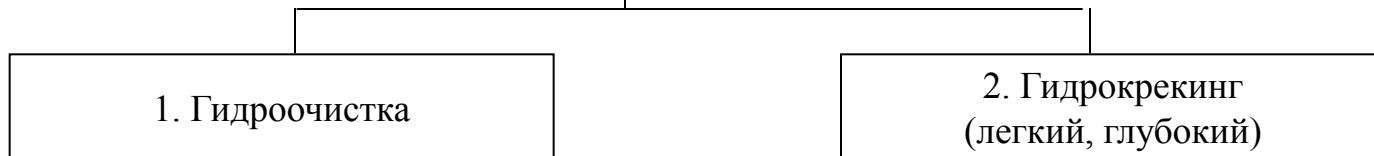
I. Термические процессы

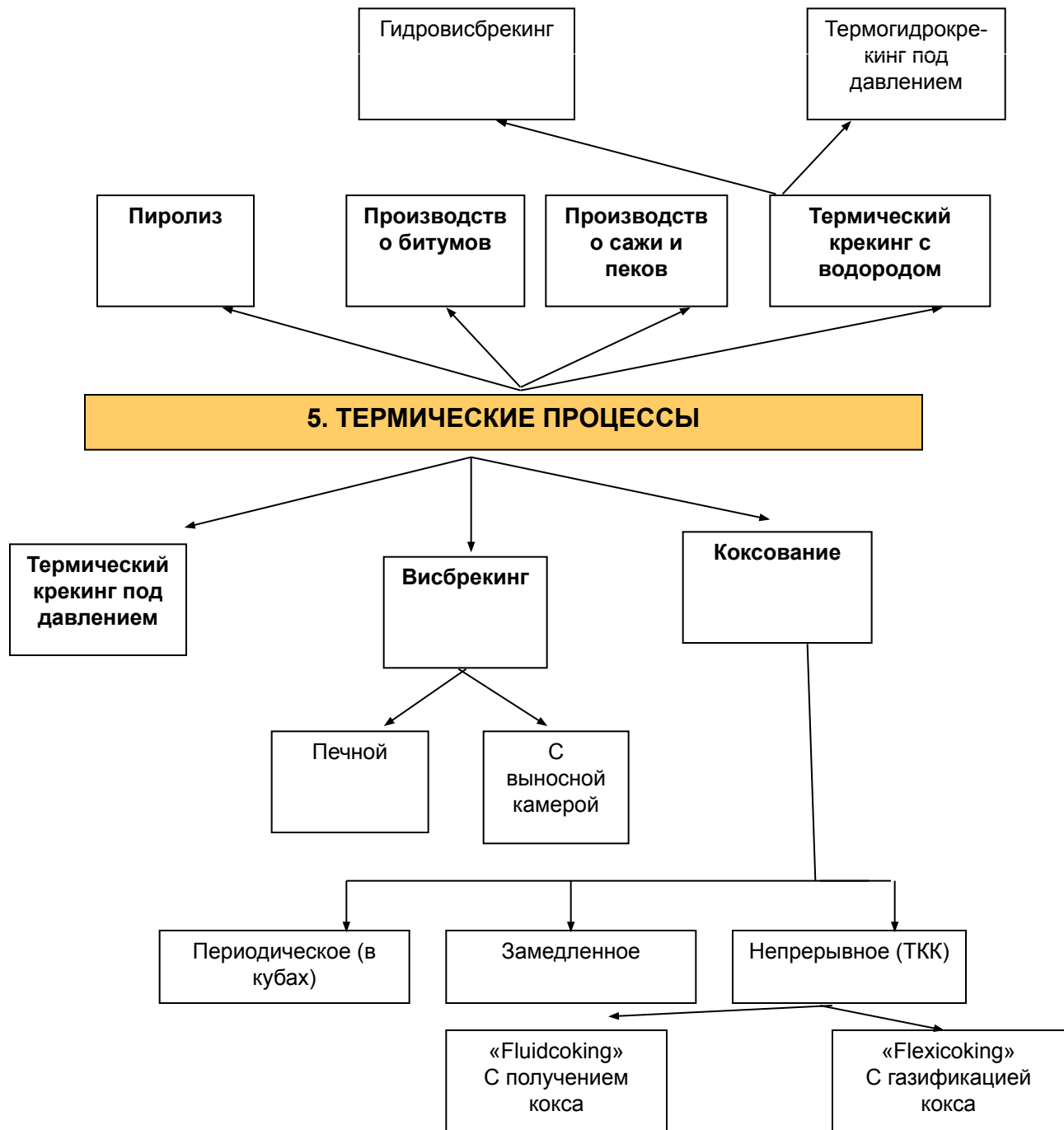


II. Термокаталитические процессы



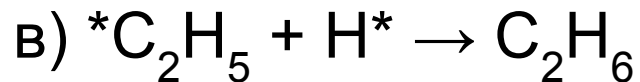
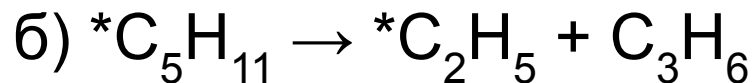
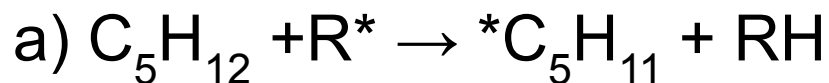
III. Термогидрокаталитические процессы



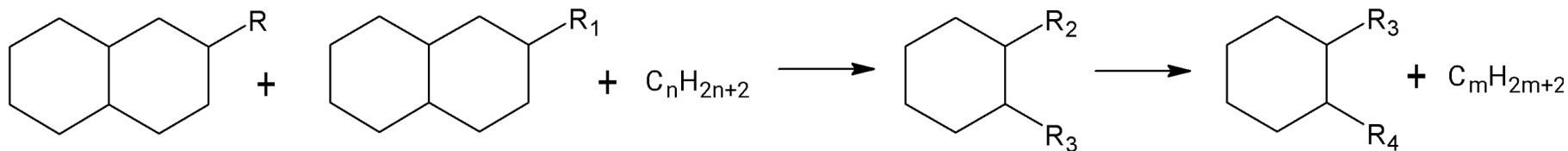


4. Термические процессы. Химизм и механизм термических превращений

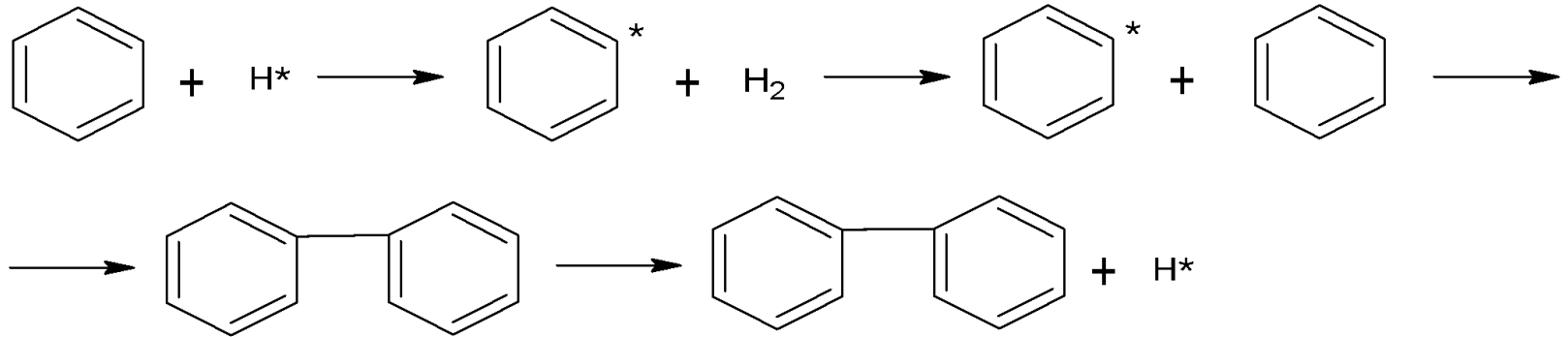
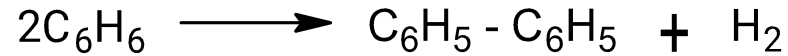
1. Парафины. Распад по цепному механизму.



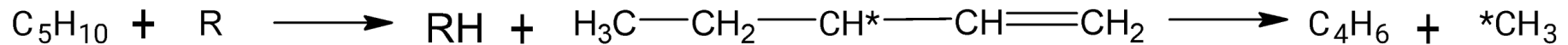
2. Нафтены. Распад по молекулярному механизму.



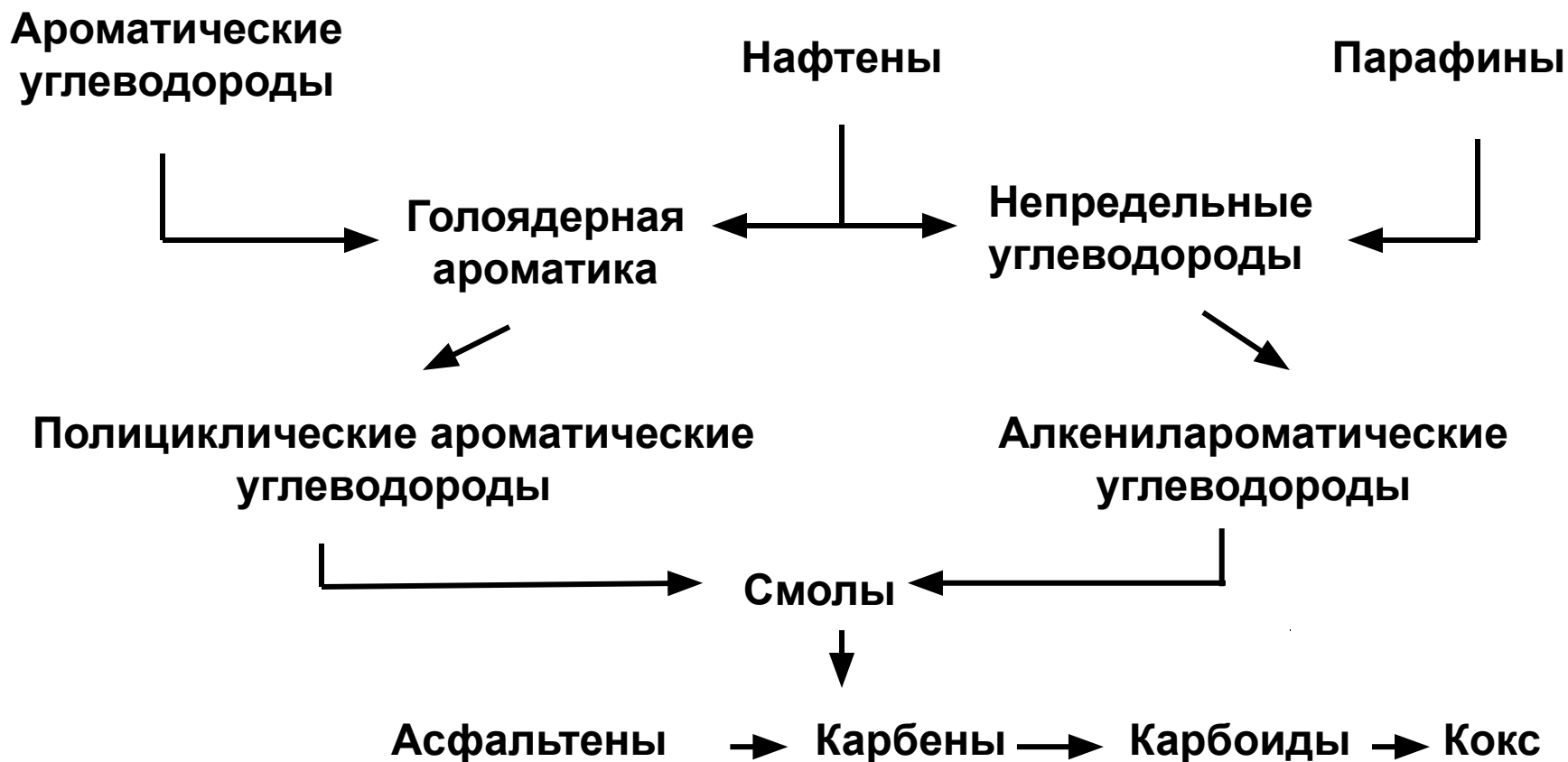
3. Ароматические углеводороды.



4. Непредельные углеводороды. Распад по цепному механизму.



Механизм реакций уплотнения



5. Основные факторы термических процессов

1. Термическая стабильность сырья.

- Термическая стабильность сырья снижается с утяжелением фракционного состава
- Высокоароматизированное сырье чрезвычайно стабильно
- Сырье парафинового основания наименее стабильно

2. Температура и давление

При крекинге тяжелого остаточного сырья – чем выше температура и чем ниже давление, тем больше доля газовой фазы.

3. Длительность процесса.



4. Роль рециркуляции

$$K_p = m/n$$

где m - количество рециркулирующей фракции, T

n - количество свежего сырья, T

K_p – коэффициент рециркуляции

$$K_3 = 100/n$$

где K_3 – коэффициент загрузки

6. Общие свойства продуктов термических процессов

- 1. Газы содержат большое количество непредельных углеводородов (в основном этилен, пропилен).**
- 2. В жидких продуктах - высокое содержание непредельных и ароматических углеводородов.**
- 3. Бензины содержат большое количество непредельных углеводородов, имеют невысокое октановое число (60-65).
С углублением процесса в бензинах увеличивается содержание ароматических углеводородов и соответственно октановое число.**
- 4. С утяжелением фракционного состава продуктов крекинга их непредельность снижается, а «ароматизация» увеличивается.**

7. Технологический режим и выход продуктов установки термического крекинга под давлением

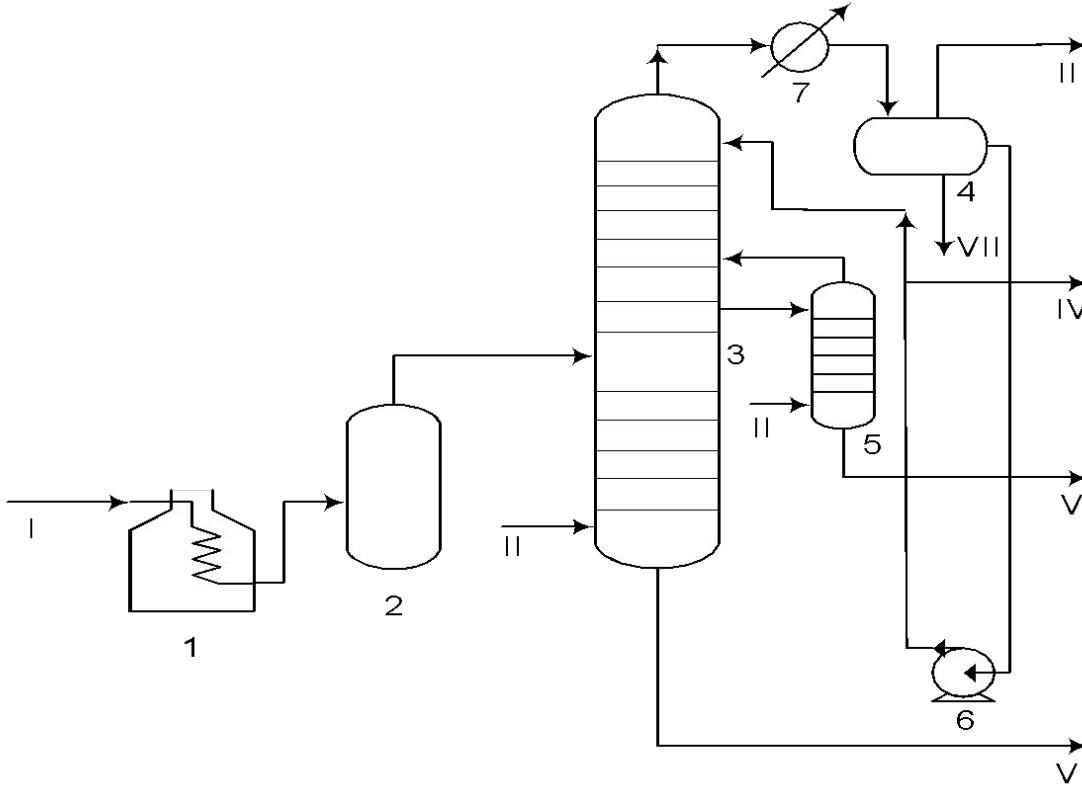
Температура в печи	490 - 530 °С
Давление	5,0 – 6,0 МПа

Выход продуктов	% мас.
Газ	5,0
Головка стабилизации бензина	1,3
Стабильный бензин	20,1
Термогазойль	24,2
Дистиллятный крекинг-остаток	48,3
Потери	1,1

8. Висбрекинг

- **Процесс осуществляется при давлении 1-5 МПа и температуре 450-500°С.**
- **Назначение процесса – снижение вязкости котельного топлива**

Технологическая схема установки висбрекинга с выносной камерой



1 – печь; 2 – выносная камера; 3 – ректификационная колонна;
4 – сепаратор; 5 – отпарная колонна; 6 – насос; 7 – холодильник;
I – Сырье; II – Пар; III – Газ; IV – Бензин; V – Легкий газойль; VI – Остаток;
VII - вода

Материальный баланс висбрекинга гудрона

Приход, % (мас.):	
Гудрон арабской нефти	100,0
Всего	100,0
Получено, % (мас.):	
Углеводородный газ	2,3
C ₅ -C ₆	1,4
Бензин (C ₇ - 185°C)	4,7
Легкий газойль	10,7
Остаток (> 371°C)	80,9
Всего	100,0

9. Производство нефтяных пеков

Сырье процесса – смола пиролиза

Условия процесса:

$T = 360 - 420^{\circ}\text{C}$

Давление – 0,1 – 0,5 МПа

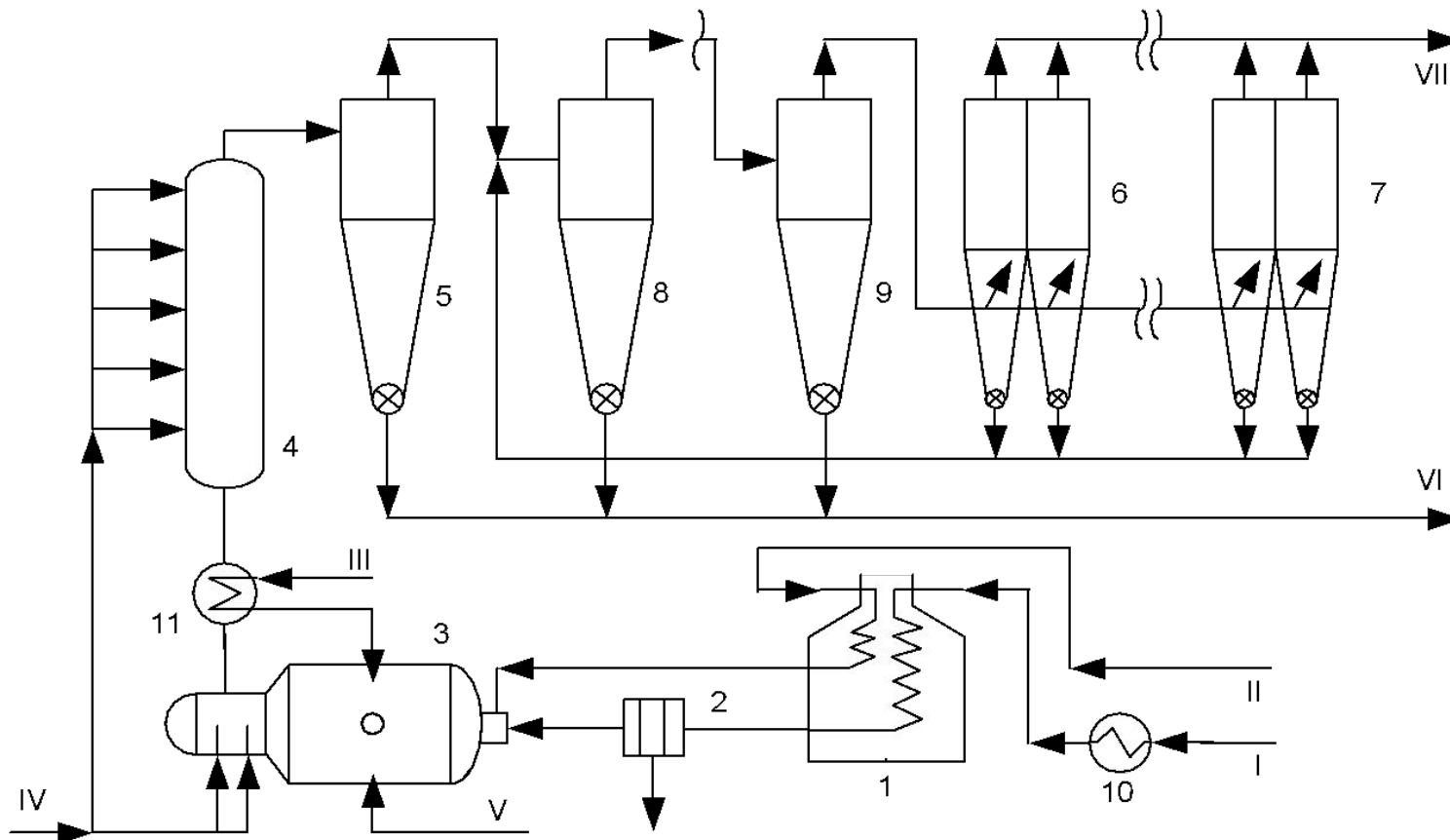
Время реакции – 0,5 – 10 ч.

Целевой продукт – пек

Применение пеков – изготовление графитированных электродов, анодов, коксобрикетов и т.д.

10. Производство технического углерода.

Принципиальная технологическая схема.



1 – печь беспламенного горения; 2 – фильтр тонкой очистки сырья; 3 – циклонный реактор; 4 – холодильник-ороситель; 5, 8, 9 – циклоны; 6, 7 – рукавные фильтры для улавливания сажи; 10, 11 – воздухоподогреватель;

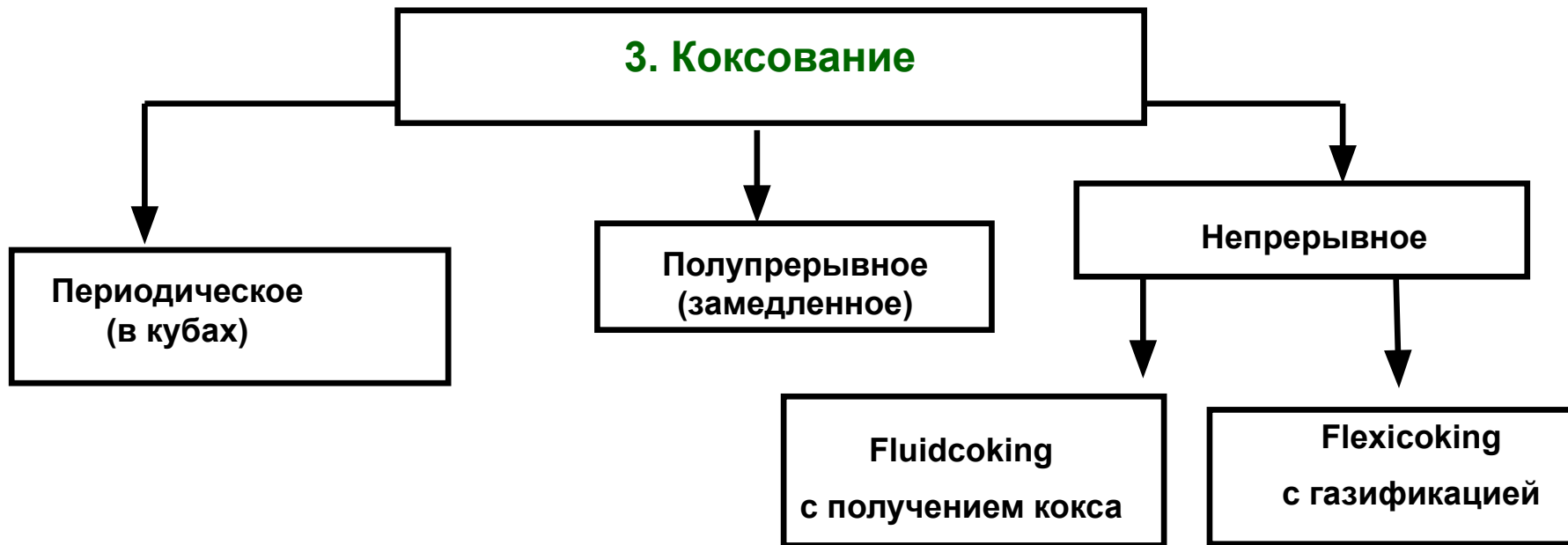
I – Сырье; II – Воздух высокого давления; III – Воздух низкого давления; IV – Вода; V – Топливо; VI – Технический углерод; VII – Отходящие газы

Материальный баланс установки по производству техуглерода:

Поступило, % масс.	
Сырье	15,3
Топливо	4,6
Воздух	79,0
Влага воздуха	1,1
Всего	100,0
Получено, % масс.	
Технический углерод (ТУ)	9,2
CH ₄	0,4
CO ₂	4,9
CO	8,4
H ₂	1,7
N ₂	60,7
Всего	100,0

Выход ТУ на сырье составляет 60% масс.

11. Коксование. Классификация.



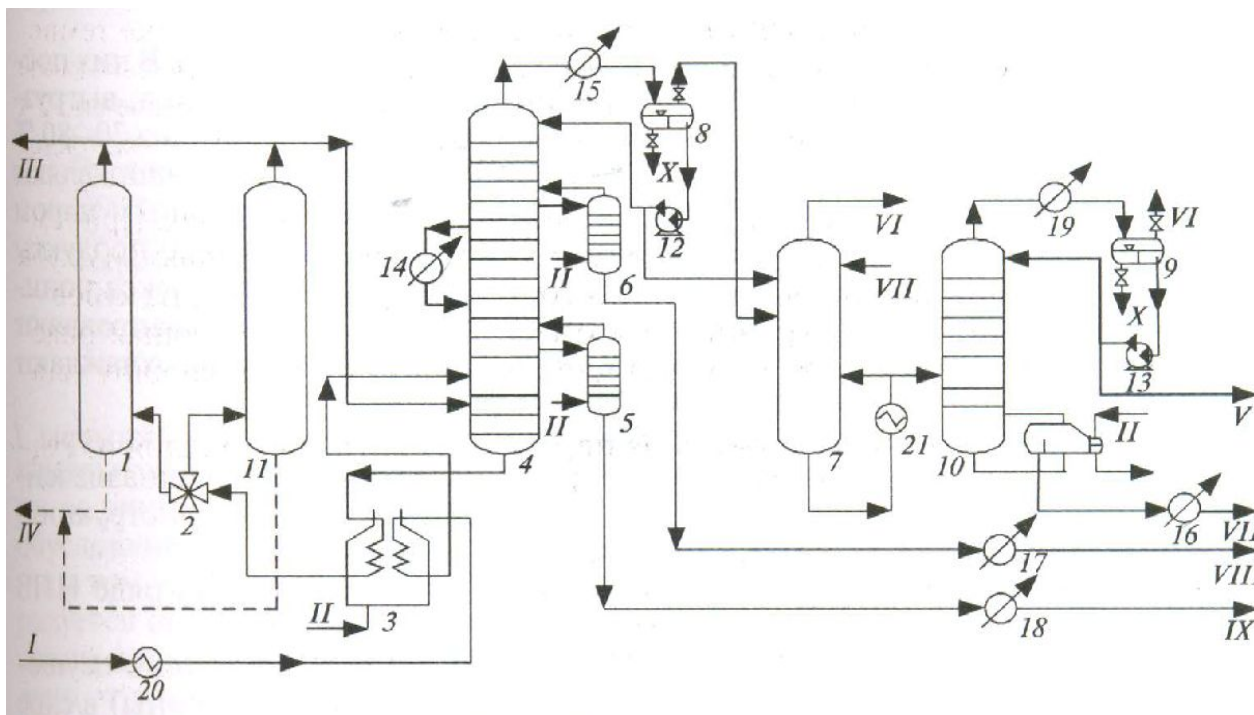
11 а. Параметры и материальный баланс процесса периодического коксования

1. Т- 450°С, время – до окончания выделения парогазовой смеси
2. Прокалка остатка 2 - 3 часа
3. Охлаждение кокса водяным паром
4. Выгрузка кокса 2 - 4 часа

Поступило, % мас.:	
смола пиролиза	100,0
всего	100,0
Получено, % мас.:	
углеводородный газ	5,4
бензин, фр.н.к. – 180 °С	15,2
легкий газойль	25,5
тяжелый газойль	23,9
кокс	30,0
всего	100,0

126.Замедленное коксование гудрона.

Технологическая схема двухблочной установки замедленного коксования.



1, 11 – реакционные камеры; 2 – четырехходовой кран; 3 – печь; 4 – ректификационная колонна;
5, 6 – отпарные колонны; 7 – фракционирующий абсорбер; 8, 9 – емкости; 10 – колонна стабилизации бензина; 12, 13 – насосы; 15 - 19 – холодильники; 14, 20, 21 – теплообменники;
I - сырье; II - водяной пар; III – пары отпарки камер; IV - кокс; V – сжиженный газ с легким бензином; VI – газ;
VII – стабильный бензин; VIII - легкий газойль; IX - тяжелый газойль; X - конденсат

Технологический режим установки замедленного коксования гудрона

Температура, °С:

Сырья на входе в К-1	370-375
Смеси сырья и рециркулята на выходе из К-1	380-400
Сырья на входе в Р-1-Р-4	480-520
Продуктов коксования на выходе из Р-1-Р-4	420-430

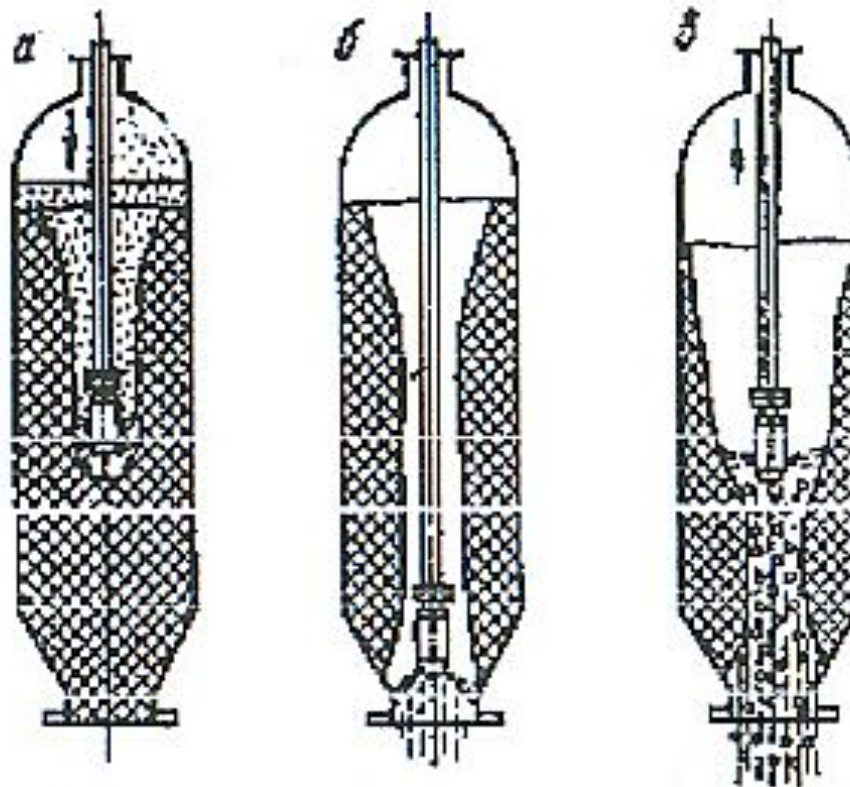
Давление, кгс/см²:

- в коксовых камерах	1,7 – 6,1
- воды, подаваемой на резку кокса	150

Материальный баланс установки замедленного коксования гудрона

Поступило, % мас.:	
сырье	100,0
всего	100,0
Получено, % мас.:	
газ	7,0
бензин, фр.(н.к. – 205 °С)	16,0
легкий газойль (205-350 °С)	26,0
тяжелый газойль (>350 °С)	23,0
кокс	24,0
потери	4,0
всего	100,0

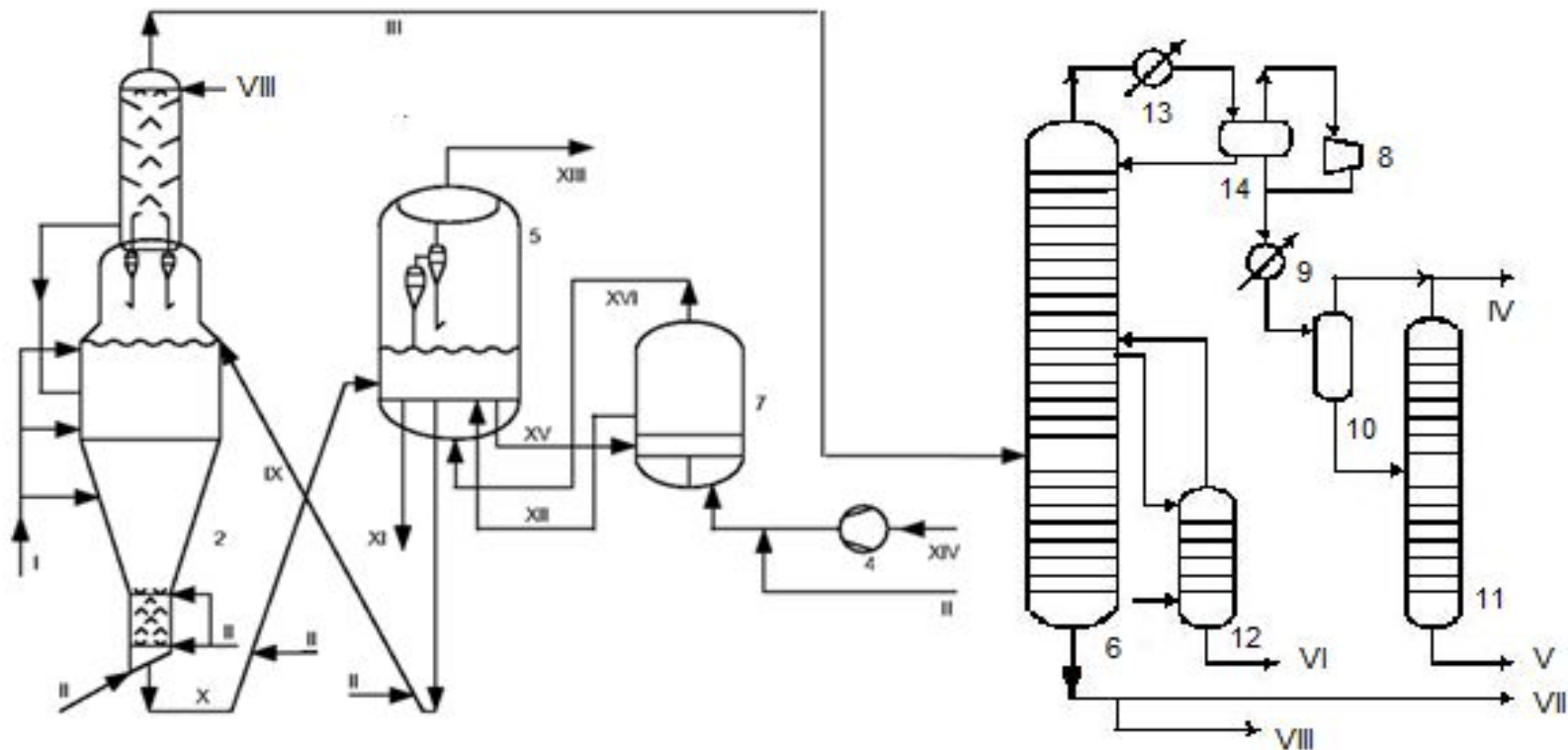
Последовательность операций при выгрузке кокса



а – высверливание скважины; б – образование скважины; в – резка кокса

11в. Непрерывное коксование

Технологическая схема процесса Flexicoking



1 - скруббер; 2 - реактор; 3 - печь; 4 - воздуходувка; 5 – коксонагреватель; 6 – ректификационная колонна;
 7- газификатор; 8- компрессор; 9 – холодильник; 10,14 — сепараторы; 11 — стабилизатор; 12 — отпарная колонна
 I - Сырье; II - Пар; III - Продукты реакции; IV - Газ; V- Бензин; VI - Легкий газойль; VII - тяжелый газойль;
 VIII - Рециркулянт; IX - Горячий кокс в реактор; X - холодный кокс из реактора; XI - Товарный кокс; XII - Кокс из
 газификатора; XIII - Низкокалорийный газ; XIV - Воздух; XV – Кокс в газификатор; XVI - Продукт с верха газификатора

Основные показатели установки

Реактор	
Температура в слое, °С Давление над слоем, МПа Массовая скорость загрузки, кг/ (кг/ч) Длительность пребывания кокса-теплоносителя, мин в слое в отпарной секции	510 - 540 0,14 - 0,16 0,6 – 1,0 6 - 12 ≈ 1
Коксонагреватель	
Температура в слое, °С Давление над слоем, МПа Длительность пребывания кокса-теплоносителя в слое, мин Интенсивность горения кокса, кг/ч на 1 т слоя	600 – 620 0,12 – 0,16 6 – 10 30 - 40

Материальный баланс процесса Flexicoking

Взято, % (мас.)

гудрон	100,0
--------	-------

Получено, % (мас.)

газ ($C_1 - C_2$)	6,2
сжиженный газ ($C_3 - C_4$)	12,4
бензин $C_5 - 182\text{ °C}$	16,9
легкий газойль $182 - 343\text{ °C}$	15,0
тяжелый газойль $343 - 524\text{ °C}$	30,3
кокс,	19,2
в т.ч. газифицированный	18,6
Итого	100,0

12. Пиролиз углеводородного сырья

- Пиролиз – базовый процесс нефтехимии, на его основе получают около 75% нефтехимических продуктов.
- Назначение – получение углеводородного газа, обогащенного непредельными углеводородами.

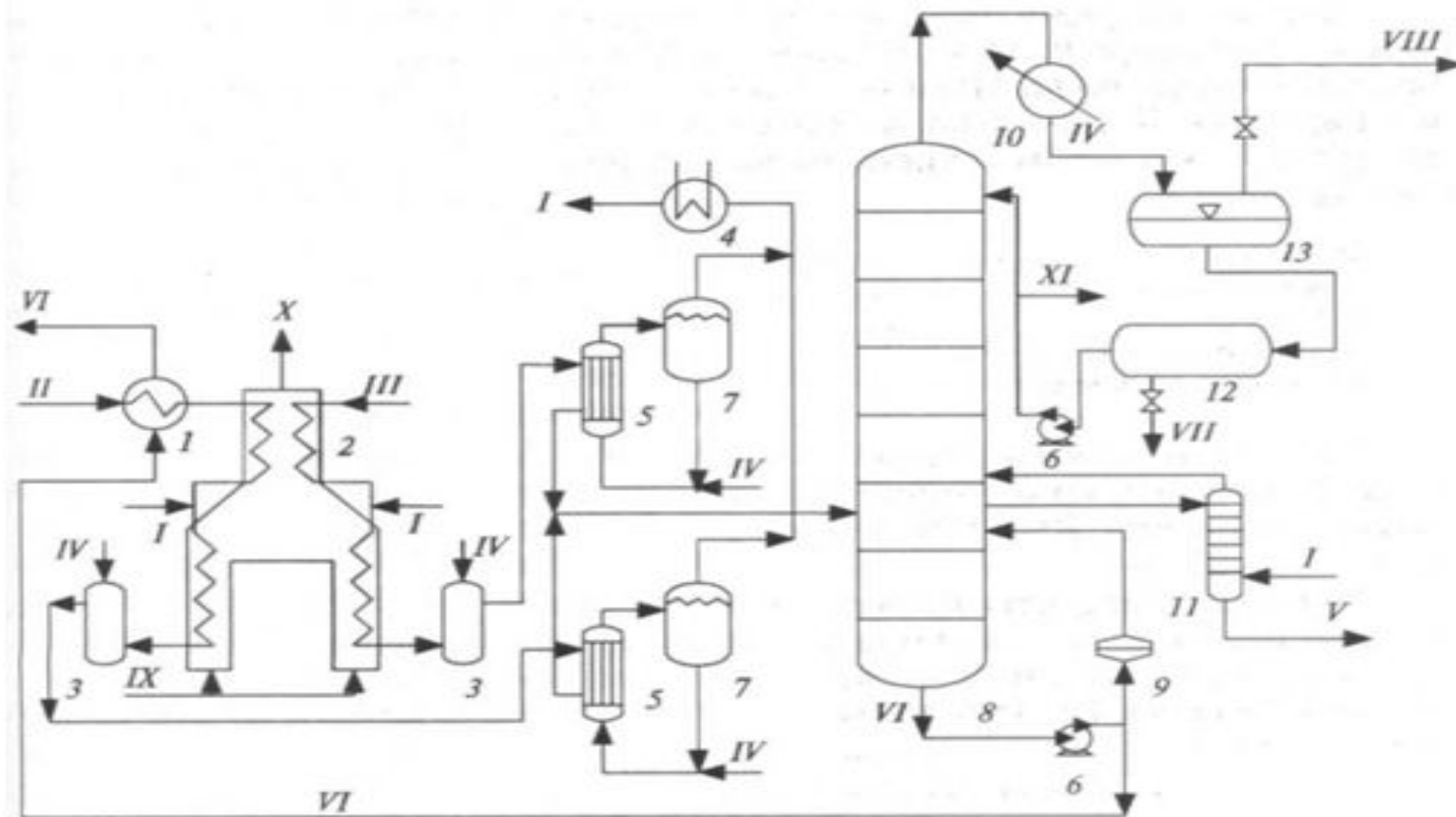
• Основные факторы процесса

температура t , 840 - 870°C

длительность реакции

0,2 – 0,4 сек.

Схема установки пиролиза



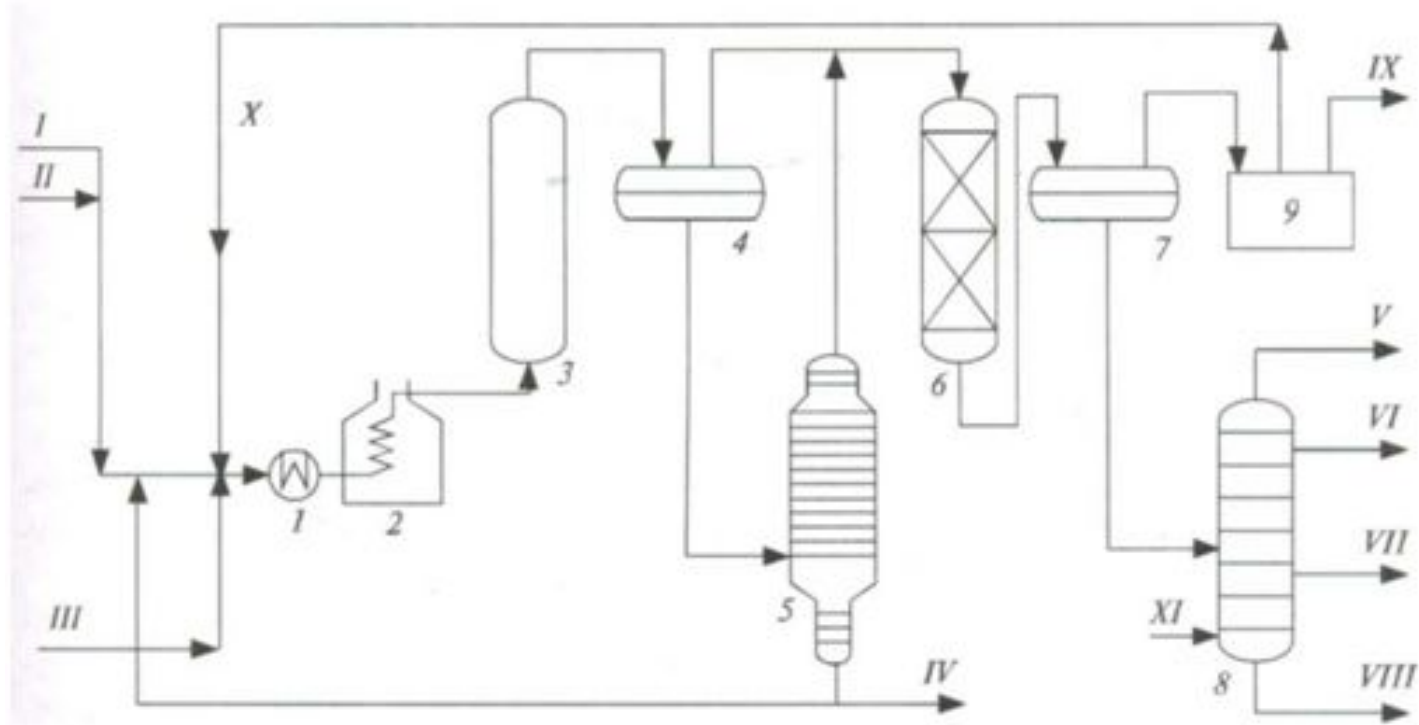
1 – паровой подогреватель; 2 – печь; 3 – закалочный аппарат; 4 – пароперегреватель; 5 – котел-утилизатор; 6 – насос; 7– паросборник; 8– ректификационная колонна; 9– фильтр; 10– холодильник-конденсатор; 11 – отпарная колонна; 12 – отстойник; 13 – емкость;

I – водяной пар; II – сырье; III – углеводородный газ; IV– вода; K– легкое масло (легкая смола); VI – тяжелое масло (тяжелая смола); VII – вода на очистку; VIII – газ на очистку; IX – топливный газ; X – дымовые газы; XI – бензин

Свойства сырья и выход продуктов процесса пиролиза

Показатель	Пиролиз газового сырья			Пиролиз жидкого сырья		
	Этан	Пропан	<i>n</i> -Бутан	Бензин	Легкий газойль	Вакуумный газойль
<i>Сырье</i>						
Чистота, %	95,2	98,2	97,0	—	—	—
Плотность ρ_4^{20}	—	—	—	0,713	0,832	0,870
Пределы выкипания, °C	—	—	—	32–171	232–327	300–358
Содержание ароматических углеводородов в сырье, % (мас.)	—	—	—	7	24	28
<i>Выход продуктов, % (мас.)</i>						
Сухой газ	8,4	33,2	32,2	21,6	19,2	14,2
Этилен	48,0	36,7	31,6	31,3	26,0	23,0
Пропилен	2,1	14,0	17,8	12,1	9,0	13,7
Бутилены	1,1	3,1	2,4	2,8	2,0	4,9
Бутадиен	—	—	1,7	4,2	4,2	6,3
Бензин (C ₅ –204 °C)	1,7	5,0	10,3	22,0	20,6	16,9
Тяжелая смола (> 204 °C)	—	—	—	6,0	19,0	21,0
<i>Непревращенное сырье</i>	38,7	8,0	4,0	—	—	—
Итого	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

13.Схема процесса гидротермокрекинга под давлением. Процесс Veba Combi Cracker.



1– теплообменник; 2 – печь; 3 – реактор; 4 – горячий сепаратор; 5 – вакуумная колонна;
6– реактор второй ступени (гидрокрекинг); 7– сепаратор; 8 – колонна; 9 – блок очистки газов;

I – сырье; II – адсорбент; III – водород; IV – остаток (> 520 °C); V – газ $C_1 - C_4$;
VI – нефтя; VII – дизельное топливо; VIII – вакуумный газойль;
IX– сероводородсодержащий газ; X – рецикловый водородсодержащий газ; XI – водяной пар

Материальный баланс процесса VCC с гидрокрекингом

Поступило, % (мас.):	
Сырье	100,0
Всего	100,0
Получено, % (мас.):	
Газы, в т.ч.	13,2
Аммиак	0,9
H ₂ S	3,1
C ₁ – C ₄	9,2
Бензин C ₅ – 150 °С)	12,4
Дизельное топливо 150 – 370 °С	54,5
Вакуумный газойль 370 – 525 °С	17,3
Остаток >525 °С	2,6
Всего	100,0

14. Производство битумов.

Основные показатели битумного производства

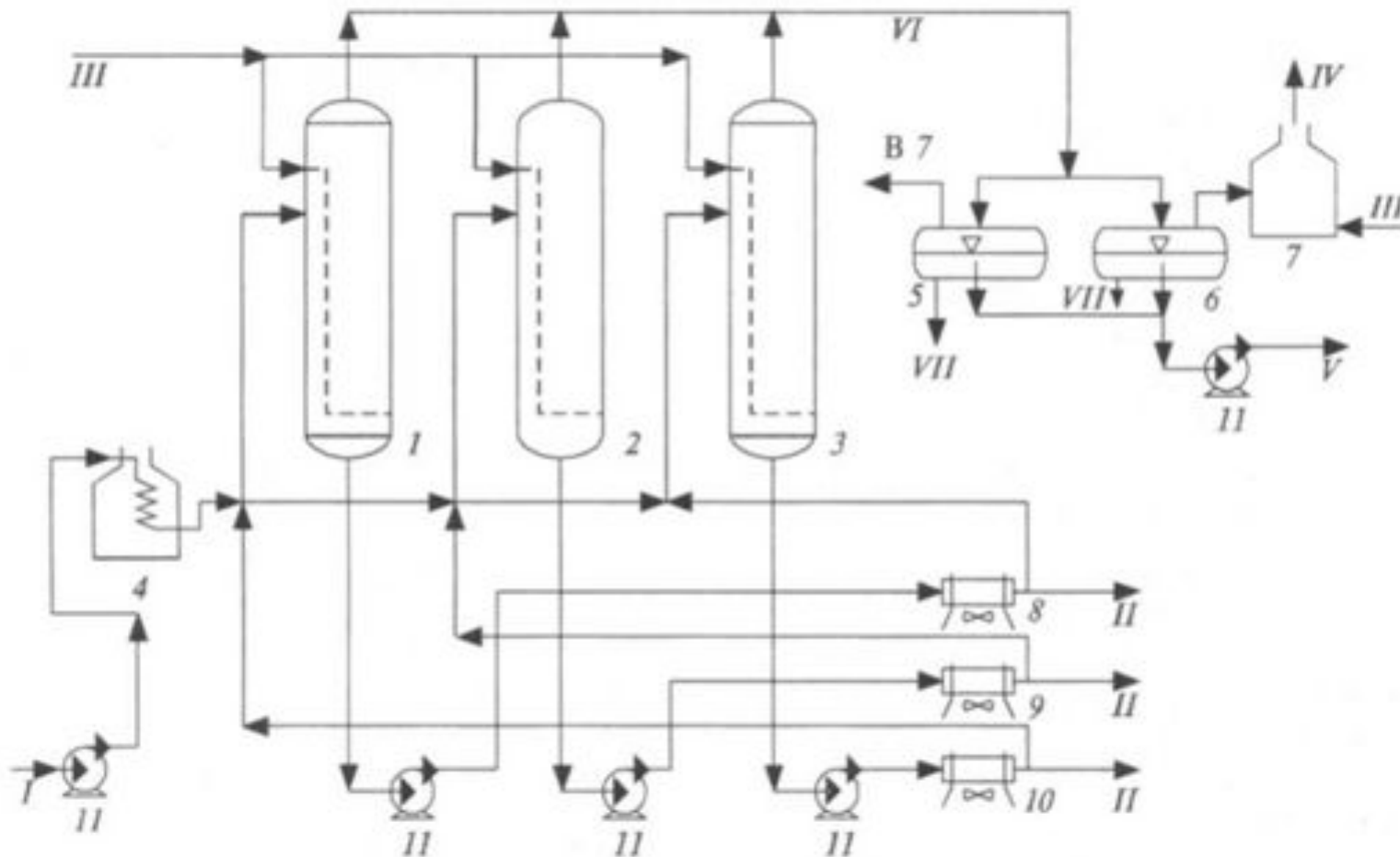
- Битум получают по трем технологиям: окисление (90% всех битумов), вакуумная перегонка тяжелых высокосмолистых нефтей, компаундирование.
- При окислении:

T – 200 – 280 °C

Расход воздуха - 4 м³/м³ в мин.

Давление, мПа – 0,08 ÷ 0,12

Технологическая схема окислительной битумной установки



1, 2, 3 – окислительные колонны; 4 – печь подогрева сырья; 5, 6 – сепараторы; 7 – печь дожига газов окисления; 8, 9, 10 – аппараты воздушного охлаждения; 11, 12 – насосы;

I – Смесевое сырье; II – Битум; III – Воздух; IV – Дымовые газы; V – Черный соляр; VI – Газы окисления

Материальный баланс процесса производства битумов

Поступило, % (мас.):

Гудрон (>500°С)	100,0
Воздух	12,5
Итого	112,5

Получено, % (мас.):

Газы окисления	13,3
Черный соляр	1,7
Нефтебитум, в том числе	97,4
дорожный БНД-60/90	82,8
дорожный БНД-40/60	14,6
Потери	0,1
Итого	112,5