

***ХИМИЧЕСКАЯ  
ТЕХНОЛОГИЯ ТОПЛИВ  
И УГЛЕРОДНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ***

# РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Капустин В.М., Гуреев А.А. **Технология переработки нефти. Часть 2. Физико-химические процессы. (2015 г.)**
- Смидович Е.В. **Технология переработки нефти и газа. Ч.2.**
- Суханов В.П. **Каталитические процессы в нефтепереработке**
- Ахметов С.А. **Технология глубокой переработки нефти и газа.**
- Макаров Г.Н. и др. **Химическая технология твердых горючих ископаемых.**
- Рябов В.Д. **Химия нефти и газа.**
- Магарил Р.З. **Теоретические основы химической переработки нефти и газа**

**ВВЕДЕНИЕ В  
ХИМИЧЕСКУЮ  
ТЕХНОЛОГИЮ ТОПЛИВ И  
УГЛЕРОДНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ**

# **ПЛАН ЛЕКЦИИ**

- 1 Классификация химических (деструктивных) процессов**
- 2 Теоретические основы химических процессов**
- 3 Технологические основы процессов**
- 4 Скорость процессов и тепловые эффекты**

# КЛАССИФИКАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ



**Физические**



**Химические  
(деструктивные)**

# КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

## Классификация по родственным признакам

- Термические процессы
- Термокаталитические процессы
- Гидрогенизационные (термогидрокаталитические) процессы
- Процессы по переработке легких углеводородных фракций

# ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Термический крекинг

Коксование

Висбрекинг

Пиролиз

Получение нефтяных битумов, пеков

# ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Каталитический  
крекинг

- Цель – получение высокооктановых бензинов

Каталитический  
риформинг

- Цель – получение высокооктановых бензинов
- Температура – 430-520°C
- Фракции



# ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Гидроочистка

- При давлении 4-10 МПа водород – инертный газ. При соединении с кислородом образует оксиды, серо-азот-, фосфор- и др. соединения.

Гидрокрекинг

- ГК – процесс переработки остаточной сырой нефти и газовых конденсатов при давлении 10-30 МПа и температуре 300-500 °С.

# ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ

Производства МТБЭ

Алкилирование изобутана  
олефинами

Олигомеризация олефинов

Изомеризация нормальных  
парафинов

# КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

## *Классификация по назначению*

- ◆ **Направленные на углубление переработки нефти**
- ◆ **Направленные на облагораживание нефтепродуктов для повышения их качества**
- ◆ **Направленные на получение специальных продуктов или сырья нефтехимии**

# ГЛУБИНА ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

$$\text{ГПН} = \sum \text{светлых}$$

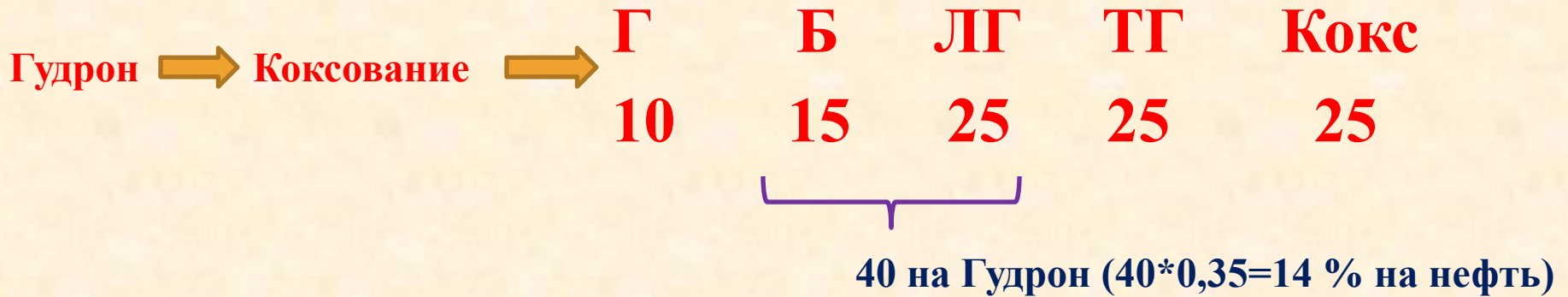
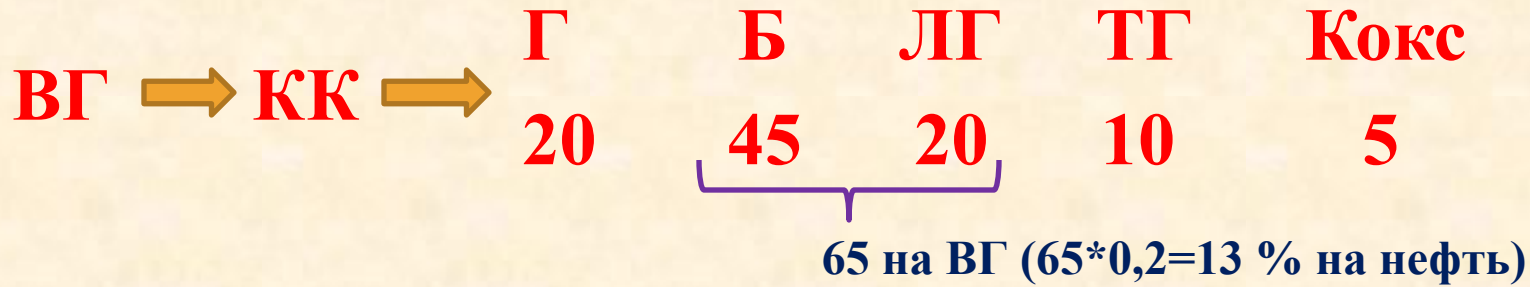
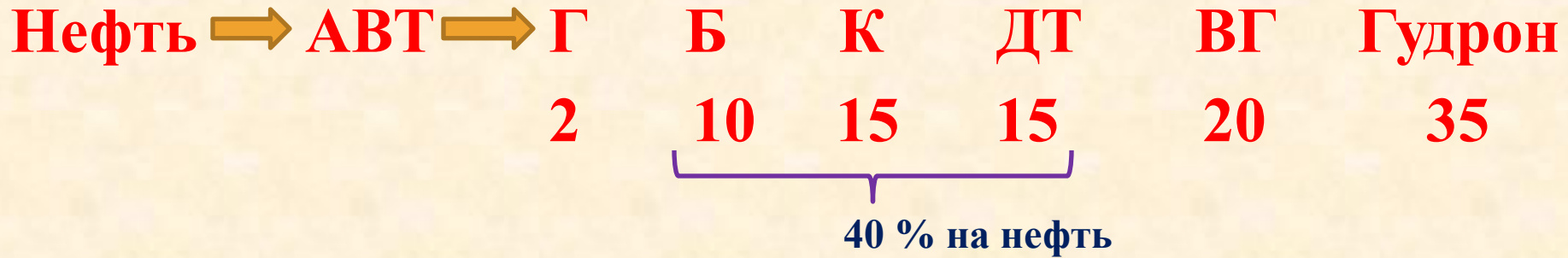
$$\text{ГПН} = \frac{G_H - G_{KT} - G_{пг} - G_p}{G_H} * 100 \%$$

- $G_H$  – объем переработки нефти
- $G_{KT}$  – выработка котельного топлива
- $G_{пг}$  – выработка газа
- $G_p$  – потери нефти

$$\text{ГПН} = 100 - \text{КТ} - (\text{Т} + \text{П})$$

- КТ – выработка котельного топлива в % на сырье
- Т - удельные затраты топлива на переработку в % на сырье
- П – потери нефти на НПЗ в % на сырье

# УВЕЛИЧЕНИЕ ГЛУБИНЫ ПЕРЕРАБОТКИ



# НАПРАВЛЕННЫЕ НА УГЛУБЛЕНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

## *Технологические процессы*

- Термический крекинг
- Висбрекинг
- Каталитический крекинг
- Коксование
- Гидрокрекинг
- Пиролиз остаточного сырья

# НАПРАВЛЕННЫЕ НА ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ, ПОВЫШЕНИЕ ИХ КАЧЕСТВА

## *Технологические процессы*

- Изомеризация
- Алкилирование
- Каталитический риформинг
- Гидрогенизационные процессы:  
гидроочистка (ГО) , гидрокрекинг (ГК)

# НАПРАВЛЕННЫЕ НА ПОЛУЧЕНИЕ СПЕЦПРОДУКТОВ ИЛИ СЫРЬЯ ДЛЯ НЕФТЕХИМИИ

## *Технологические процессы*

- Коксование
- Каталитический риформинг
- Пиролиз
- Производство битумов
- Производство пеков
- Олигомеризация



# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

С позиций изменения структуры молекул углеводородного сырья протекают химические процессы:

*Термолиз*

*Катализ*

*Крекинг*

*Конденсация и др.*

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

*Суммарный технологический процесс* СОСТОИТ из стадий:

- Подвод реагирующих компонентов в зону реакции
- Химические реакции
- Разделение и отвод полученных продуктов из зоны реакции

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Подвод реагирующих компонентов в зону реакции

- Молекулярная диффузия
- Конвекция (при интенсивном перемешивании – турбулентная диффузия)

**Многофазные системы** – группа веществ, находящихся в любом взаимодействии

**Фаза** – совокупность однородных частей системы, одинаковых по составу, химическим и физическим свойствам, разделенных поверхностью раздела от других частей

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

*В многофазных системах* – подвод реагирующих компонентов совершается:

- Абсорбцией
- Адсорбцией или десорбцией паров и газов
- Конденсацией паров
- Плавлением твердых веществ или растворением их в жидкости
- Испарением или возгонкой

*Стадия перехода реагирующих компонентов из одной фазы в другую* – наиболее медленный этап технологического процесса, определяет общую скорость процесса

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

*Химические реакции* – основа физико-химического процесса

Превращение вещества проходит через ряд последовательных (а иногда и параллельных) химических реакций

В результате образуются – **основной продукт, побочные продукты, отходы**

Побочные продукты и отходы образуются как в результате основных так и побочных реакций

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Отвод полученных продуктов из зоны реакции:

- Диффузией
- Конвекцией

**Суммарная скорость процесса** определяется скоростью перечисленных элементарных стадий

Элементарные процессы протекают с различными скоростями

**Общая скорость процесса** лимитируется скоростью наиболее медленной стадией

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

▣ *Процесс протекает в кинетической области* – если наиболее медленно происходит сама химическая реакция, лимитирующая суммарную скорость

*Для ускорения применяют:* увеличение концентрации, температуры или давления, катализатор.

▣ *Процесс протекает в диффузионной области* – если общая скорость процесса лимитирует подвод реагирующих компонентов или отвод продуктов реакции

*Для ускорения применяют:* увеличение скорости диффузии (турбулизация системы), диспергирование фаз, повышение температуры и концентрации, гомогенизация системы

Если скорости всех стадий соизмеримы - *процесс протекает в переходной области*

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

- Технологический режим – совокупность основных факторов (параметров), влияющих на скорость процесса, выход и качество продукта
- Основные параметры: температура, давление, применение катализатора и его активность, концентрация взаимодействующих веществ, способ и степень перемешивания реагентов
- Параметры определяют принципы конструкции реакторов
- Оптимальным параметрам соответствуют максимальная производительность



# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Технологические  
процессы

```
graph TD; A[Технологические процессы] --- B[Гомогенные (однородные)]; A --- C[Гетерогенные (неоднородные)];
```

Гомогенные  
(однородные)

Гетерогенные  
(неоднородные)

Агрегатное состояние  
реагирующих веществ  
определяет способы их  
технологической  
переработки и принципы  
конструирования аппаратов

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ



# ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ

## 1. Равновесие реакций

- Все реакции обратимы
- Во многих реакциях равновесие смещено полностью в сторону продуктов реакции

## Технологические процессы делят на:

- Обратимые
- Необратимые

Необратимые процессы протекают лишь в одном направлении

# ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ

Все обратимые процессы стремятся к равновесию  
( $W_{np} = W_{обр}$ )

- **Соотношение компонентов** во взаимодействующих системах остается постоянным до изменения параметров технологического процесса (температура, давление, концентрация)
- Влияние основных параметров на равновесие определяется **принципом Ле Шателье-Брауна**  
*«В системе, выведенной внешним воздействием из состояния равновесия, самопроизвольно происходят изменения, стремящиеся вернуть систему к новому состоянию равновесия»*

# ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ

## Примеры

1.  $A+B=V+Q$  (в газовой фазе)
2.  $A=B+V-Q$  ( в газовой фазе)
3.  $A+B=V+Q$  (в жидкой фазе)
4.  $A+B=V+C+Q$  (в жидкой фазе)

Для увеличения выхода готового продукта

$T-?, P-?, C-?, Q-?$

# ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ

**2. Выход продукта** – в зависимости от условий процесса определяется как степень превращения, равновесный выход и фактический выход.

***Степень превращения (степень конверсии)*** – отношение фактически полученного продукта  $G_{\phi}$  к максимальному (или теоретическому) количеству  $G_m$ , которое можно было бы получить из данного исходного вещества

$$\chi = \frac{G_{\phi}}{G_m}$$

# ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ

*Равновесный выход* – отношение количества основного исходного вещества, фактически превращенного в продукт  $G_p$ , к общему его количеству  $G_m$

$$\chi_p = \frac{G_p}{G_m}$$

*Для необратимых процессов*

*Для обратимых процессов*

$$\chi_p = 1$$

$$\chi_p < 1$$

# ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ

**Фактический выход** – отношение фактически полученного продукта  $G_{\phi}$  к его количеству, которое получалось бы в состоянии равновесия  $G_p$  (в долях или %)

$$\chi_{\phi} = \frac{G_{\phi}}{G_p} \cdot 100 = \frac{G_{\phi}}{G_m \chi_p} \cdot 100$$

**Выход продукта** – единственная мера оценки скорости и полноты протекания процесса



# ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ

**3. Глубина процесса (степень превращения сырья)** – характеризуется долей превращенного сырья

**«Условно непревращенное сырье»** - та часть жидких продуктов процесса, которая выкипает в пределах испарения исходного сырья

Доля «условно непревращенного сырья»  $x_c = 1 - \frac{G_{nc}}{G_e}$

**Процесс с рециркуляцией** – процесс, сопровождаемый возвращением «условно непревращенного сырья» в зону реакции

**Рециркулят (рисайкл)** - «условно непревращенная» часть сырья, которая возвращается в зону реакции

**Коэффициент рециркуляции** – отношение количества рециркулята к количеству свежего сырья (К)

**Коэффициент загрузки** – отношение общей загрузки реактора к количеству свежего сырья (К<sub>1</sub>)

$$K_1 = K + 1$$

# СКОРОСТЬ ПРОЦЕССОВ И ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ

## 1. Скорость процессов

*Скорость гомогенных реакций*  $w_i$  – количество одного из реагентов или продуктов  $n_i$ , прореагировавшее или образовавшееся в единицу времени в единице реакционного пространства  $V$

$$w_i = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{d\tau}$$

- Скорость химической реакции пропорциональна концентрациям реагентов;
- Суммарная скорость последовательных превращений определяется скоростью наиболее медленной стадии

# СКОРОСТЬ ПРОЦЕССОВ И ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ

*Температура* (технологический параметр) описывается уравнением Аррениуса, где  $k$  – константа скорости

$$k = k_0 \exp\left[\frac{-E}{RT}\right]$$

- E* - энергия активации, это минимальный избыток энергии, который необходим для протекания химической реакции
- В области более низких температур кинетические реакции более чувствительны к изменению температуры
  - При изменении температуры скорость реакции с более высокой энергией активации меняется в большей степени

# СКОРОСТЬ ПРОЦЕССОВ И ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ

## *Скорость гетерогенного процесса*

$$w_A = \pm \frac{1}{a} \cdot \frac{1}{S} \cdot \frac{dn_A}{d\tau}$$

$w_A$  – скорость процесса по реагенту А

$a$ - стехиометрический коэффициент реагента А

$S$  – площадь полифазной (реакционной) поверхности

*В гомогенных процессах* при хорошем перемешивании диффузия протекает очень быстро и не влияет на суммарную скорость

*В гетерогенных системах* – диффузия самая медленная стадия, определяет общую скорость всего процесса

# СКОРОСТЬ ПРОЦЕССОВ И ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ

## Способы увеличения скорости процесса

1. Увеличение константы скорости процесса
2. Увеличение движущей силы процесса
3. Увеличение поверхности соприкосновения (контакта) фаз

# УВЕЛИЧЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ПРОЦЕССА

Повышение температуры

Положительный катализ

Перемешивание

# УВЕЛИЧЕНИЕ ДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ ПРОЦЕССА

Увеличение концентрации  
взаимодействующих  
компонентов

Увеличение давления

Отвод продуктов реакции из  
зоны взаимодействия

Смещение равновесия  
изменением температуры и  
давления

• Жидкие  
• Газовые  
• Для  
• При  
реакции  
экотермической  
суммарную  
температуру  
уравновешивают  
в  
• Для  
лесоросы  
процесса  
• Газовые  
продукты  
удалются  
кондапции  
и, укта  
абсорбцией,  
алкоголей  
• Жидкие  
температуры –  
критерия  
и  
испытанием,  
алкоголей  
на твердом  
подложителе

# УВЕЛИЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СОПРИКОСНОВЕНИЯ (КОНТАКТА) ФАЗ

Для твердой  
фазы

Для  
Т-Ж и Т-Г

Для  
Ж-Ж и Ж-Г

- Разоры
- Зливан
- Жидкос
- ТИ В
- Поточе
- Газ
- Устрой
- Лабот
- Аж
- Сопла,
- Окисл
- Формсн
- Кинсн
- Кипш
- Кипш
- Лице
- Стои
- Ни
- (КК)
- Пор
- Исто
- И



# ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ

*Отрицательный* – для осуществления процесса необходимо затратить некоторое количество теплоты

*Положительный* – происходит выделение теплоты, и для сохранения изотермичности необходимо отводить теплоту из зоны реакции

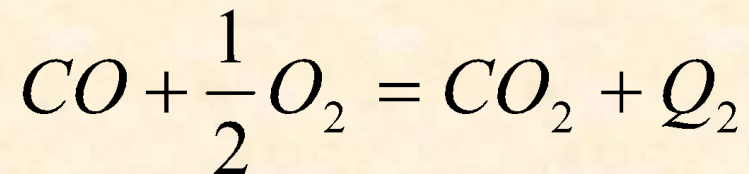
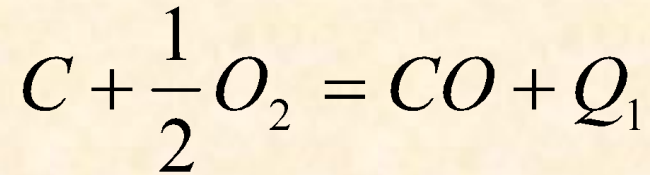
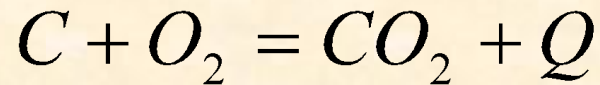
$$\Delta H_{\text{хр}} = \sum \Delta H_{\text{обр. прод}} - \sum \Delta H_{\text{обр. исх. реагентов}}$$

$$\Delta H_{\text{проц}} = \sum \Delta H_{\text{целевых}} + \sum \Delta H_{\text{побочных}}$$

# ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ

*Тепловой эффект химической реакции* не зависит от пути перехода одного вещества в другое, а зависит от начального и конечного состояния веществ

Например:



$$Q = Q_1 + Q_2$$

# ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ

## Реакции

Разложение  
Дегидрирование  
Деполимеризация

Из одной молекулы две  
и более

Отрицательный тепловой  
эффект

**Требуется подвод  
тепла**

Присоединения водорода  
Полимеризация  
Конденсация

Из двух и более  
молекул одна

Положительный  
тепловой эффект

**Требуется отвод  
тепла**

# ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ

## Способы подвода и отвода тепла в реакторах

Реакции с  
поглощением тепла

Термический крекинг  
Каталитический крекинг  
Риформинг

**Подвод тепла**

1. Через стенку труб печей
2. Перегрев исходного сырья
3. Твердый или газообразный теплоноситель

Процессы с  
выделением тепла

Гидрокрекинг  
Гидроочистка  
Алкилирование

**Отвод тепла**

1. Охлаждающий агент в реактор (водород)
2. Испарением компонентов сырья