

**ТЕРМИЧЕСКАЯ
ПЕРЕРАБОТКА ГАЗОВ,
НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ
И ОСТАТКОВ
НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ**

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

- 1 Термический крекинг**
- 2 Коксование**
- 3 Пиролиз**
- 4 Процесс получения технического углерода (сажи)**
- 5 Процесс получения нефтяных пеков**
- 6 Процесс получения нефтяных битумов**

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Термодинамическая вероятность протекания химической реакции определяется *уравнением Гиббса*

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G}{RT}$$

$$K_p = \frac{K_1}{K_2}$$

- K_1 и K_2 – константы равновесия прямой и обратной реакции
- ΔG – энергия Гиббса

Если $K_1 > K_2$ – реакции идут в сторону образования продуктов,
 $\Delta G < 0$ – условие самопроизвольного протекания реакции

ΔG возрастает с увеличением молекулярной массы углеводородов и температуры → высокомолекулярные углеводороды термически менее стабильны и более склонны к реакциям разложения при высоких температурах

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Промышленные термические процессы

- по давлению и сопровождаются гомогенными или гетерогенными реакциями

Имеют место

- эндотермические реакции дегидрирования и разложения углеводородов
- экзотермические реакции синтеза, конденсации и полимеризации

Реакции разложения — термодинамически высокотемпературные

Реакции синтеза — термодинамически низкотемпературные

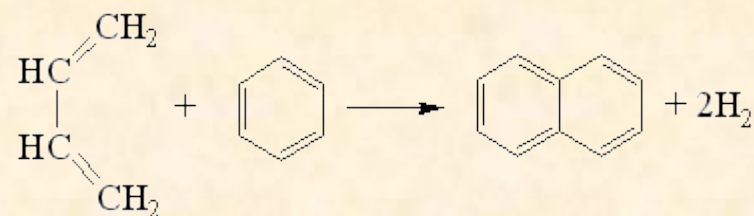
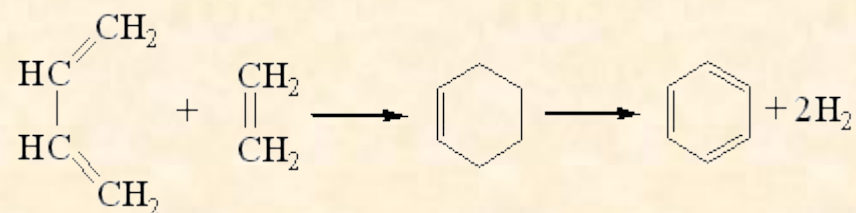
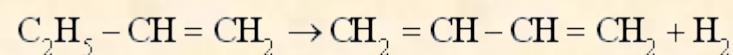
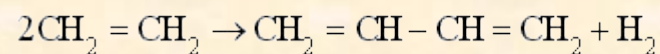
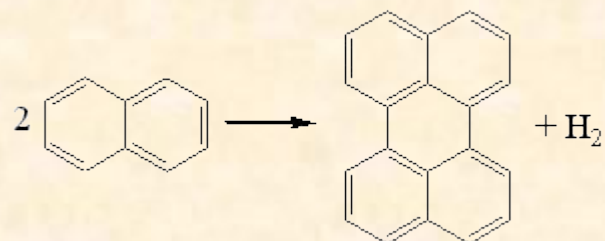
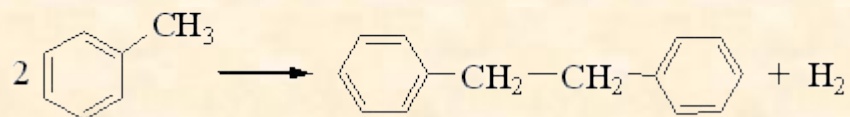
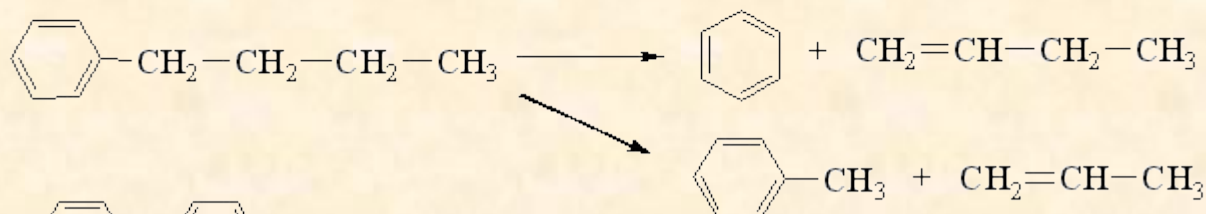
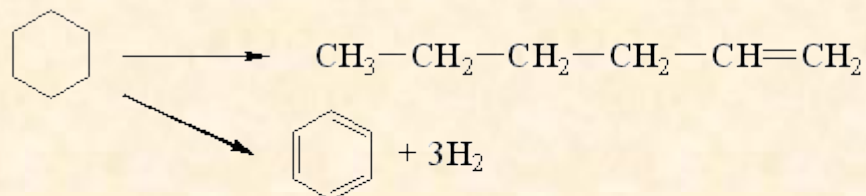
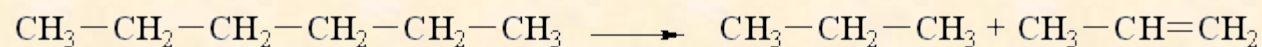
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

На основании принципа Ле-Шателье-Брауна

- **Повышение температуры** способствует эндотермическим реакциям и продуктообразованию
- **Повышение температуры** в экзотермических реакциях – обратным реакциям
- **Рост давления** – способствует протеканию реакций с уменьшением давления (конденсация, синтез, коксообразование)
- **Низкие давления** – ускоряют реакции разложения (газообразование)

Превращение углеводородов при термолизе





ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Распад связи идет с переходом электронов двухэлектронной
связи

1. на орбитали разных атомов



гомолитический распад

(образуются два радикала или бирадикал)

2. или на орбитали одного из атомов



гетеролитический распад

(образуются два разноименно заряженных иона)

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ (КАЧЕСТВО СЫРЬЯ)

Химический состав сырья

Представлен следующими классами углеводородов.



ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ (КАЧЕСТВО СЫРЬЯ)

- Термическая устойчивость углеводородов повышается в ряду



ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ (КАЧЕСТВО СЫРЬЯ)

- Соотношение в сырье алканы:ароматические играют большую роль в коксообразовании при термолитизе

Сырье
парафинистого
основания

Сырье
ароматического
основания

- При термолитизе сырьев с парафинистым основанием образуется кокс, который является основным источником ароматических соединений в коксе.
- При термолитизе сырьев с ароматическим основанием образуется кокс, который является основным источником ароматических соединений в коксе.

- Сырье с ароматическим основанием содержит большое количество ароматических соединений, которые при термолитизе образуют кокс, который является основным источником ароматических соединений в коксе.
- Сырье с парафинистым основанием содержит большое количество парафиновых соединений, которые при термолитизе образуют кокс, который является основным источником ароматических соединений в коксе.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ (КАЧЕСТВО СЫРЬЯ)

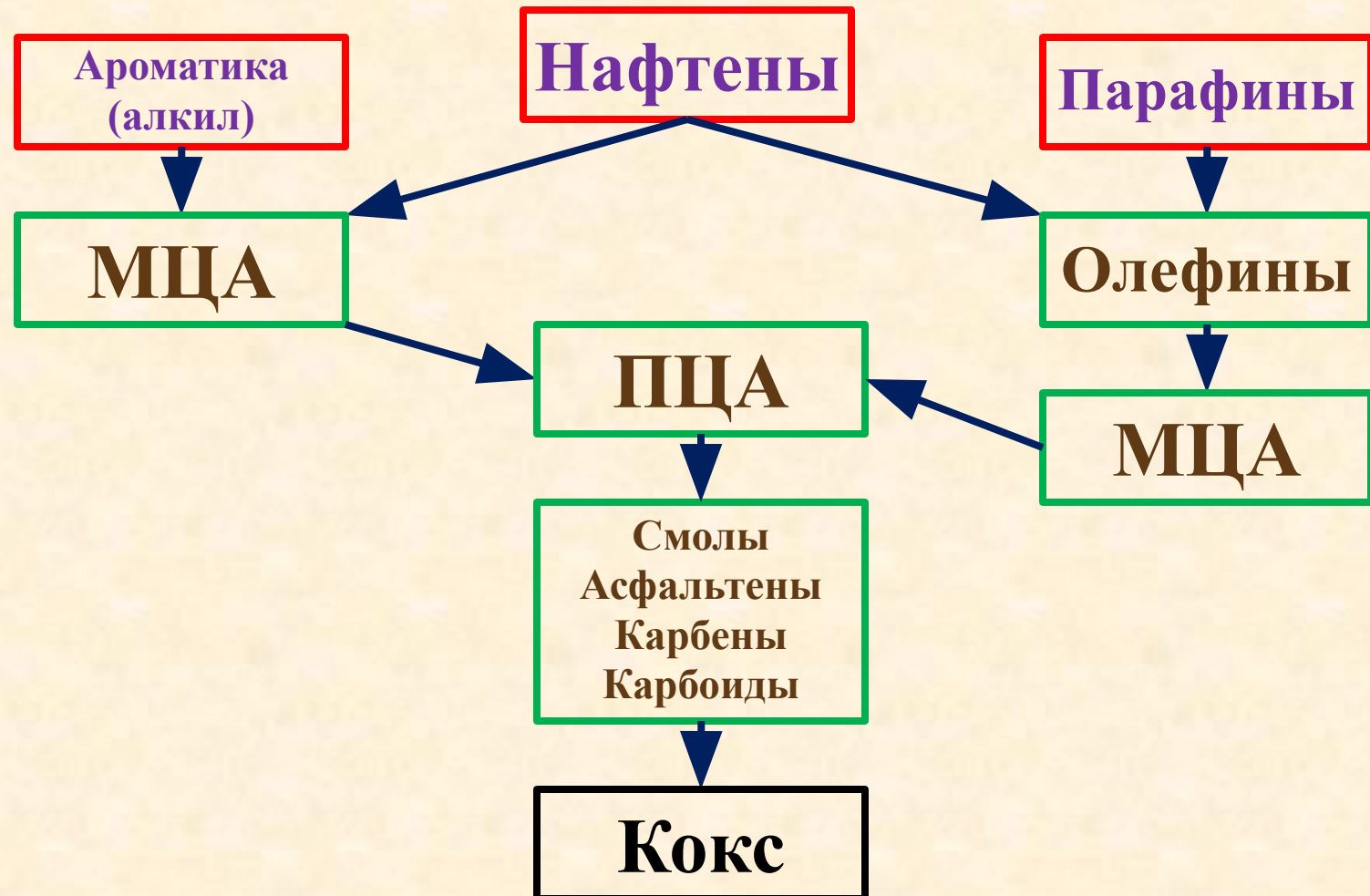
Фракционный состав сырья

Чем тяжелее сырьё, тем в менее жестких условиях оно расщепляется и требует меньших затрат энергии.

Однако с утяжелением сырья в нем увеличивается содержание **ПЦА, САВ**, которые более склонны к реакциям уплотнения.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ (КАЧЕСТВО СЫРЬЯ)

Образование кокса из различных классов углеводородов



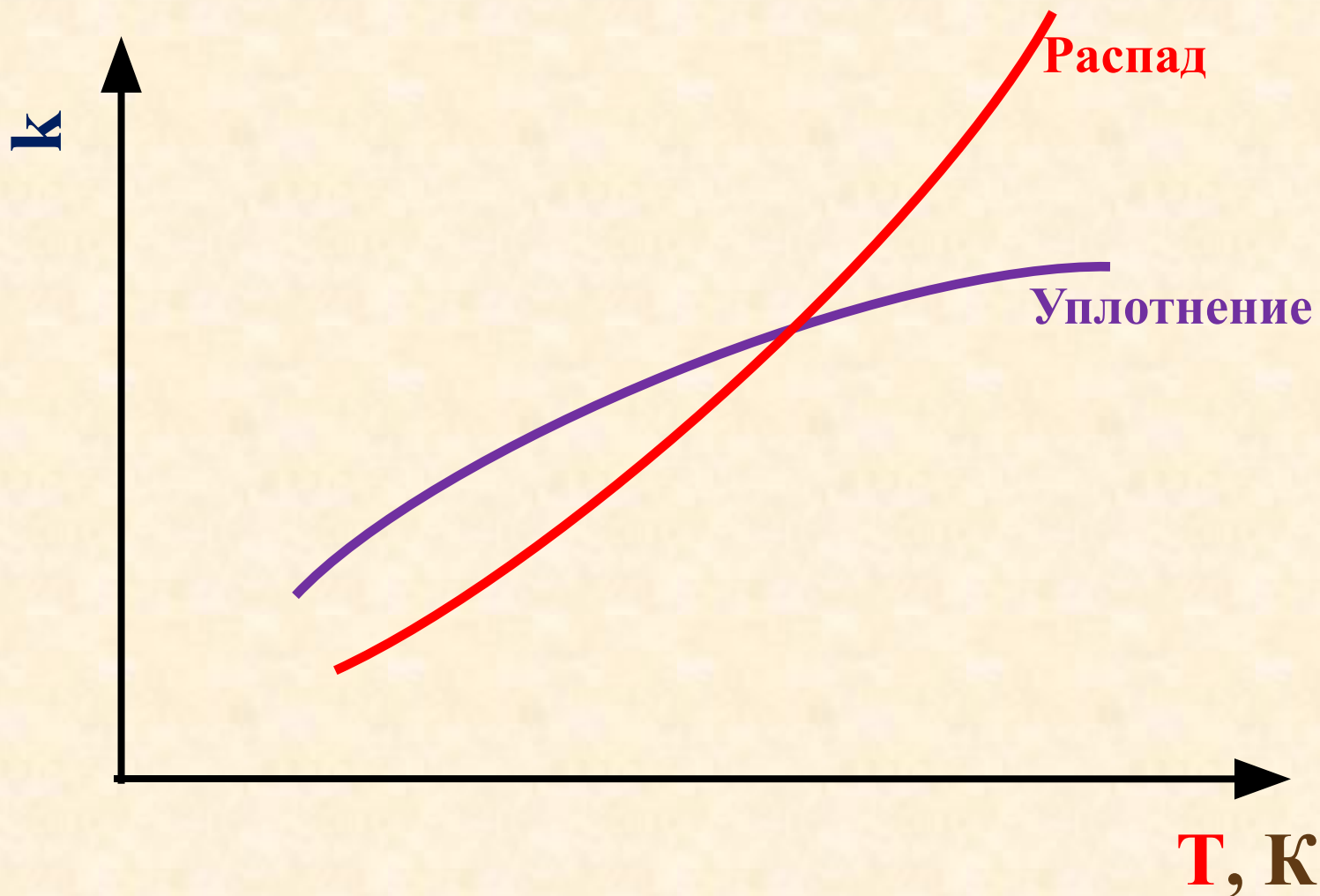
ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

2) Температура

$$k = k_o \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

Скорость химической реакции увеличивается в 2-4 раза при повышении температуры на каждые 10оС

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ



ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

3) Давление

С увеличением давления – увеличивается скорость вторичных процессов уплотнения, уменьшается выход газов за счет протекания реакций полимеризации и гидрирования

- С увеличением давления – сокращается объем газовой фазы
- Для легкоиспаряющего сырья при низком давлении – требуется значительный реакционный объем
- При большом выходе газообразных продуктов крекинга (высокое парциальное давление) – высококипящие продукты разложения переходят в газовую фазу
- Для процессов коксования – реакции уплотнения будут протекать в жидкой фазе и за счет конденсации паров высокоароматизированных продуктов разложения

МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ТЕРМОКРЕКИНГА ПОД РАЗНЫМ ДАВЛЕНИЕМ (СЫРЬЕ – КЕРОСИН)

Показатели	Парофазный крекинг	Крекинг под давлением
Температура, оС	550-560	500-510
Избыточное давление, МПа	0,2-0,5	4-5
Материальный баланс, % масс.		
Газ	32,0-32,3	15,0
Бензин	58,5-62,2	75,0
Крекинг-остаток	10,4-13,1	10,0

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

4) Время пребывания в реакционной зоне

- влияет на степень превращения сырья и глубину разложения
- чем больше время пребывания – выше глубина разложения, больше образование кокса
- продолжительность реакции и температура – взаимозаменяемы (сокращение времени требует повышения температуры)

Пример:

Пиролиз	$t = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$,	$\tau = 0,5\text{ сек}$
Коксование	$t = 475\text{ }^{\circ}\text{C}$,	$\tau = 2-10\text{ ч}$

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

5) Кратность циркуляции сырья

Часть сырья при термолизе не превращается в целевые продукты

Для увеличения степени превращения сырья используют *рециркуляцию*:

- сокращается производительность установки по сырью
- возрастает содержание непредельных и ароматических углеводородов в продуктах, а парафиновых уменьшается

С целью получения котельного топлива (висбрекинг) и при пиролизе – процессы проводят **без рециркуляции**

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ТНО

ВЫХОД СВЕТЛЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ ОТ ВИДА СЫРЬЯ, % масс.

Процесс	Назначение	Гудрон	Мазут	Вакуумный газойль	Газойль коксования	Газойль КК
Висбрекинг	Котельное топливо, светлые н/п	5-20	16-22	-	-	-
Термический крекинг	Светлые н/п, сырье тех. углерода	15-25	27-35	70	51	47
Замедленное коксование	Кокс, светлые н/п	30-50	60	-	-	25
Термоконтактный крекинг	Кокс, светлые н/п	70-80	80	-	-	-
Крекинг остатков с водородом и водяным паром	Светлые н/п, котельное топливо	20-40	10-30	-	-	-

ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

Цель

Светлые
нефтепродукты

Термогазойль

Дистиллятный
крекинг-остаток

Сырье

Мазут

Гудрон

Тяжелые газойли
КК

Тяжелая смола
пиролиза

Экстракты селективной
очистки масел

ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

Крекинг в реакционном змеевике без выделения зоны крекинга в отдельную секцию

Крекинг с выносной реакционной камерой с различным уровнем жидкой фазы

Повторный крекинг дистиллятных продуктов или их смеси с исходным сырьем в отдельной печи

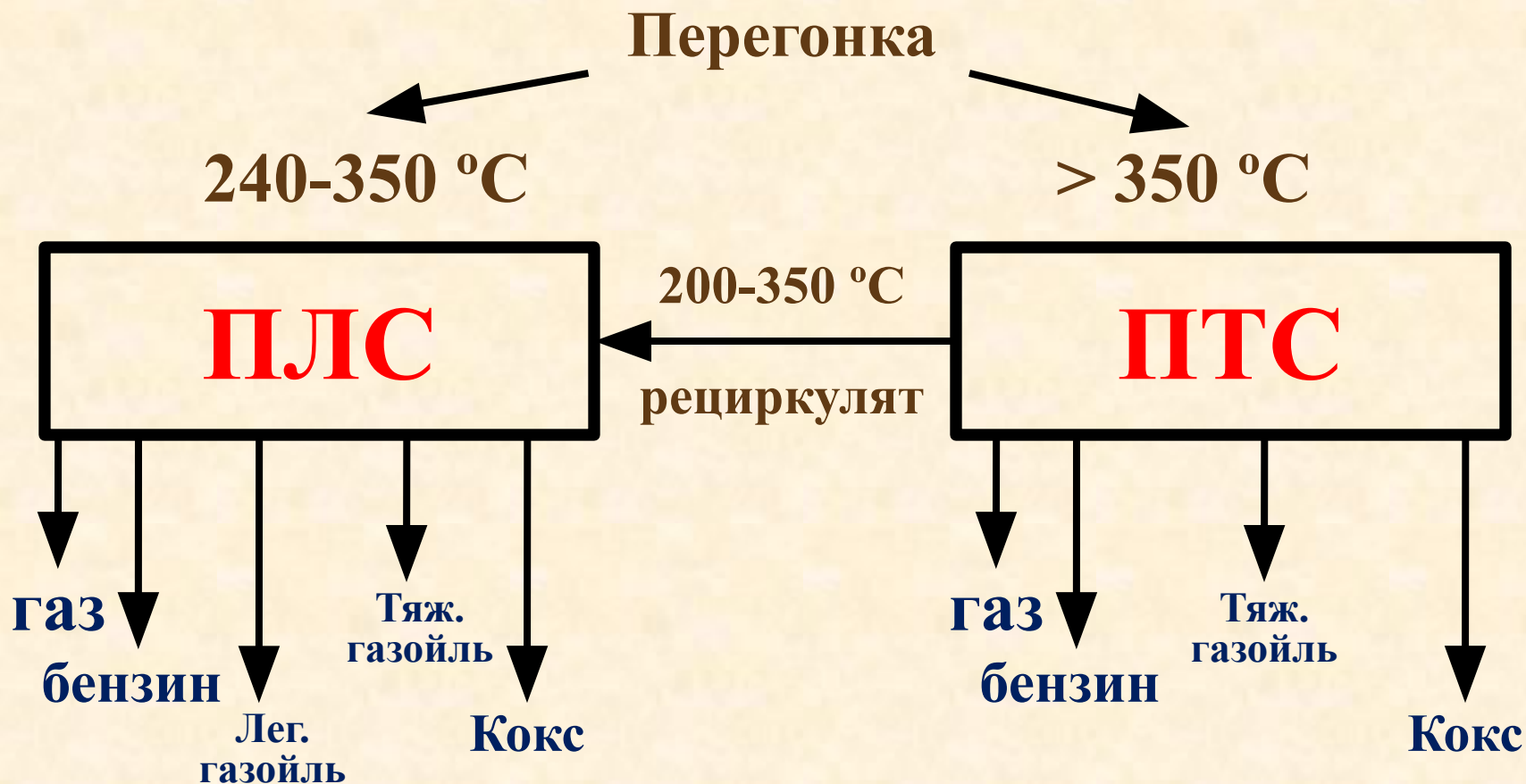
Крекинг с дополнительной разгонкой крекинг-остатка в вакууме

ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

- Под давлением – **2-7 МПа**
- При температуре – **480-540оС**
- Выход светлых – **не более 30-35%**
- Время пребывания сырья в зоне реакции
 - **1,5-2,5 мин**
 - в выносной камере **10-15 мин**

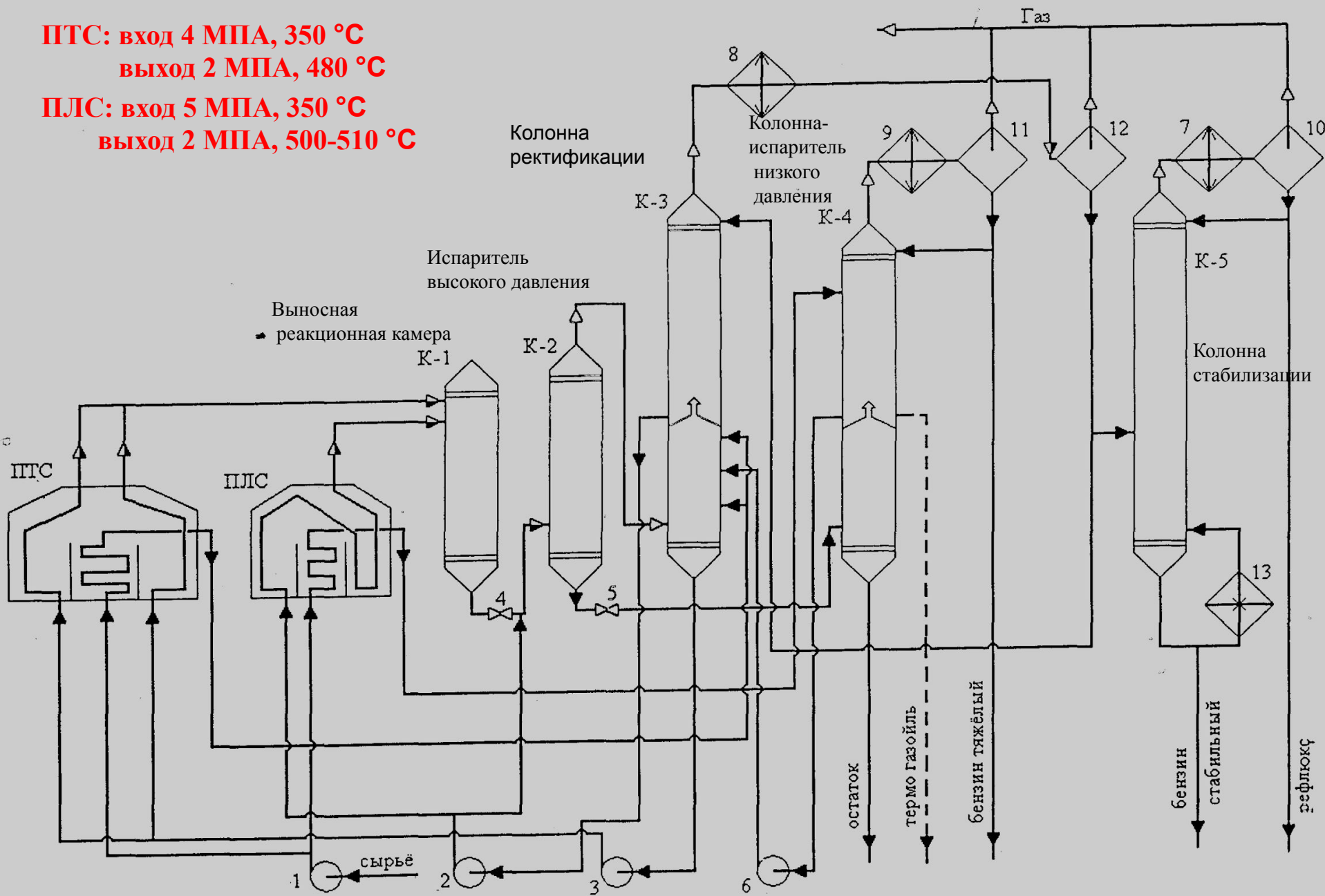
ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

Блок-схема двухпечного крекинга с ВРК



ПТС: вход 4 МПа, 350 °С
выход 2 МПа, 480 °С

ПЛС: вход 5 МПа, 350 °С
выход 2 МПа, 500-510 °С



ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

- ▣ **Сырье** – в **К-3**(1/3 сырья) и в **К-4** – цель – полное использование избыточного тепла паров в К-3 и К-4
- ▣ **К-1** – выносная реакционная камера (для углубления крекинга с низким уровнем жидкости)
- ▣ **К-2** – испаритель высокого давления
- ▣ **К-4** – колонна-испаритель низкого давления (тяжелые продукты крекинга самотеком из К-2 в К-4)
- ▣ **К-3** – колонна ректификации
- ▣ **К-5** – колонна стабилизации бензина

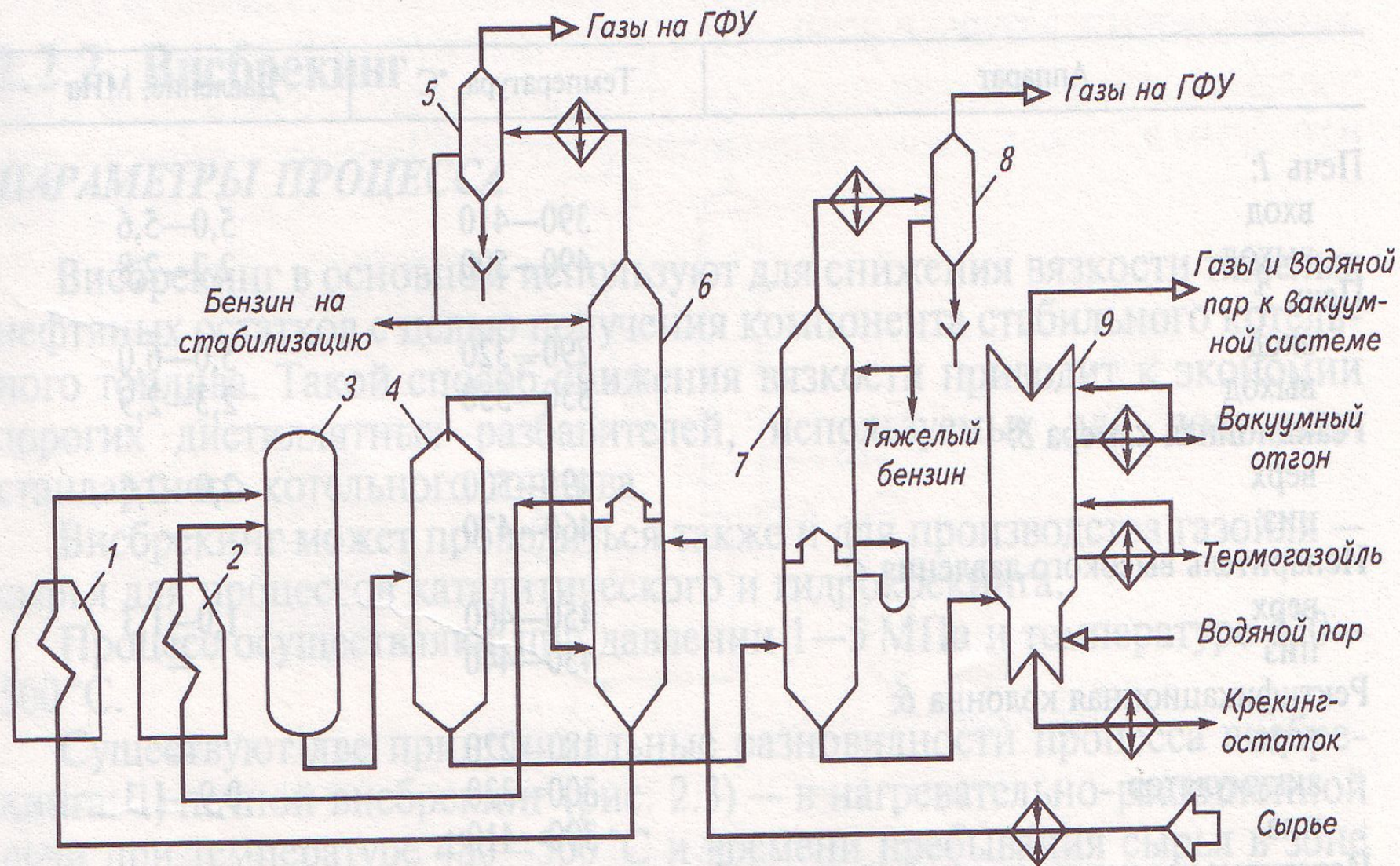
ПРИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА

Продукты, % масс.	Сырьё мазут	Сырьё гудрон
Газ	3,5	2,3
Рефлюкс	3,6	3,0
Бензин	18,6	6,7
Термогазойль	7,4	-
Крекинг-остаток	63,8	86,8

ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

- **Газ** – метан, этан, 25-30% непредельных – направляется на дальнейшую переработку на АГФУ
- **Бензин** – ОЧ=60-65, ИЧ=80-100 гI₂ на 100 г, серы – 0,5-1,5%, до 25% непредельных – как компонент товарных бензинов или направляется на дальнейшую переработку (ГО → риформинг)
- **Керосино-газойлевая фракция** – ценный компонент флотского мазута, после ГО – компонент дизельного топлива
- **Крекинг-остаток** - содержит САВ, карбоиды, имеет высокую теплоту сгорания, низкую температуру застывания и вязкость - компонент котельного топлива (для производства кокса)
- **Термогазойль** (сырье для производства технического углерода) – 200-350°C, ИЧ=40-50 гI₂ на 100 г

ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ДИСТИЛЛЯТНОГО СЫРЬЯ



МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ТЕРМОКРЕКИНГА ДИСТИЛЛЯТНОГО СЫРЬЯ

Продукт	Крекинг-остаток	Термогазойль
Газ	5,0	5,0
Головка стабилизации бензина	1,3	1,3
Стабильный бензин	20,1	20,1
Термогазойль	24,2	52,6
Дистиллятный крекинг-остаток	48,3	19,9
Потери	1,1	1.1

ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

- **Термогазойль** - 200-350°C, ИЧ=40-50 гI₂ на 100 г, индекс корреляции – 90,2 - сырье для производства технического углерода, сажи
- **Индекс корреляции** – показатель сажевого сырья (должен быть больше 90,0)

$$ИК = 473,7 \cdot \rho_{20}^4 - 456,8 + \frac{48640}{T}$$

- **Дистиллятный крекинг-остаток** - содержит САВ, карбоиды – сырье для коксования, получения игольчатого кокса
- Для регулирования времени пребывания сырья в реакционной зоне и предотвращения коксоотложения в змеевиках печей – вводят турбулизатор (водяной пар до 10%)

ВИСБРЕКИНГ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

- 1 Процессы КК вытеснили процессы ТК
- 2 Гудрон не может быть использован в качестве котельного топлива:
 - Крайне высокая вязкость
 - Требуется разбавитель (ДТ)
 - Вакуумная перегонка нерациональна
- 3 Висбрекинг – самый простой способ переработки гудронов с целью получения котельного топлива

ВИСБРЕКИНГ

По назначению

Максимальное количество —
котельного топлива
Минимальное количество
светлых нефтепродуктов

Значительное количество
светлых нефтепродуктов (ДТ)
Минимальное количество
котельного топлива

По технологии

Однопечной

Двухпечной

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Цель – снижение вязкости гудрона с целью получения котельного топлива и уменьшение объема разбавляющей фракции для производства топочного мазута

Висбрекинг проводится в менее жестких условиях (по сравнению с ТК):

- Более тяжелое сырьё
- Допускаемая глубина крекинга выравнивается началом коксообразования (параметры: **440-500 °С**; **1,4-3,5 МПа**).

При висбрекинге гудрона получают

70-75% - котельного топлива

20-22% - светлых дистиллятов

Степень превращения сырья мала

Сырьё – гудрон, тяжёлые нефти, мазуты, асфальты деасфальтизации.

Температура процесса: 450 – 500°С, мягче ТК.

По мере продолжительности крекинга вязкость остатка сначала снижается до минимального, затем возрастает

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Более интенсивно вязкость снижается при повышенных температурах и малом времени контакта



ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Печной висбрекинг

температура 480-500°C
 $\tau = 1,5-2$ мин.

Висбрекинг с ВРК

с сокинг-секцией
с подачей сырья восходящим
или нисходящим потоком

температура 430-450°C
 $\tau = 10-15$ мин.

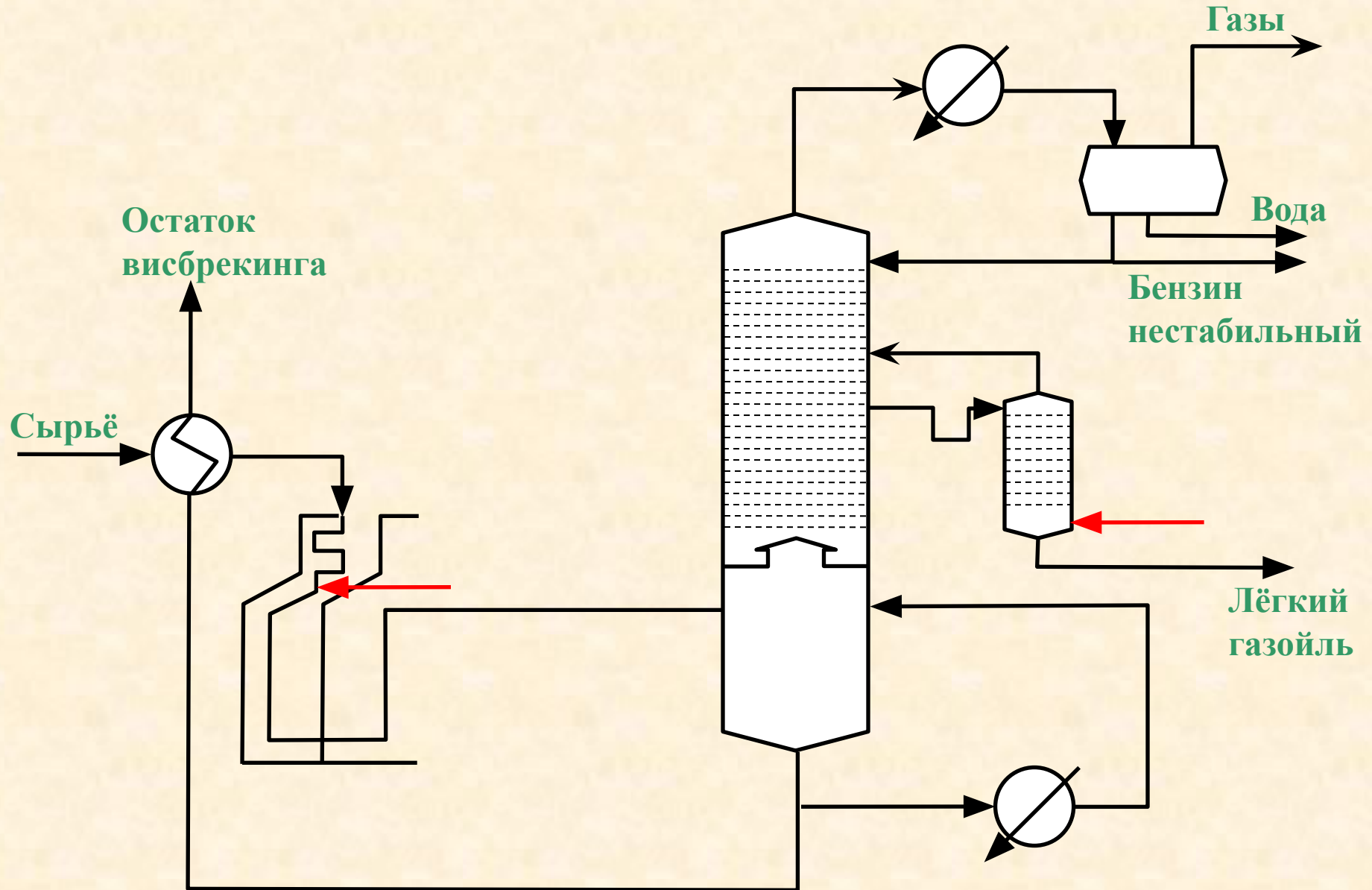
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

- Материальный баланс обоих процессов при одинаковой жесткости приблизительно одинаков
- Котельное топливо более стабильно при печном висбрекинге

Особенности печного висбрекинга

- 1 Более легкая технология очистки печи от кокса**
- 2 Более стабильный крекинг-остаток**
- 3 Меньший выход газа и бензина**

ПЕЧНОЙ ВИСБРЕКИНГ



ВИСБРЕКИНГ С ВРК

Преимущества

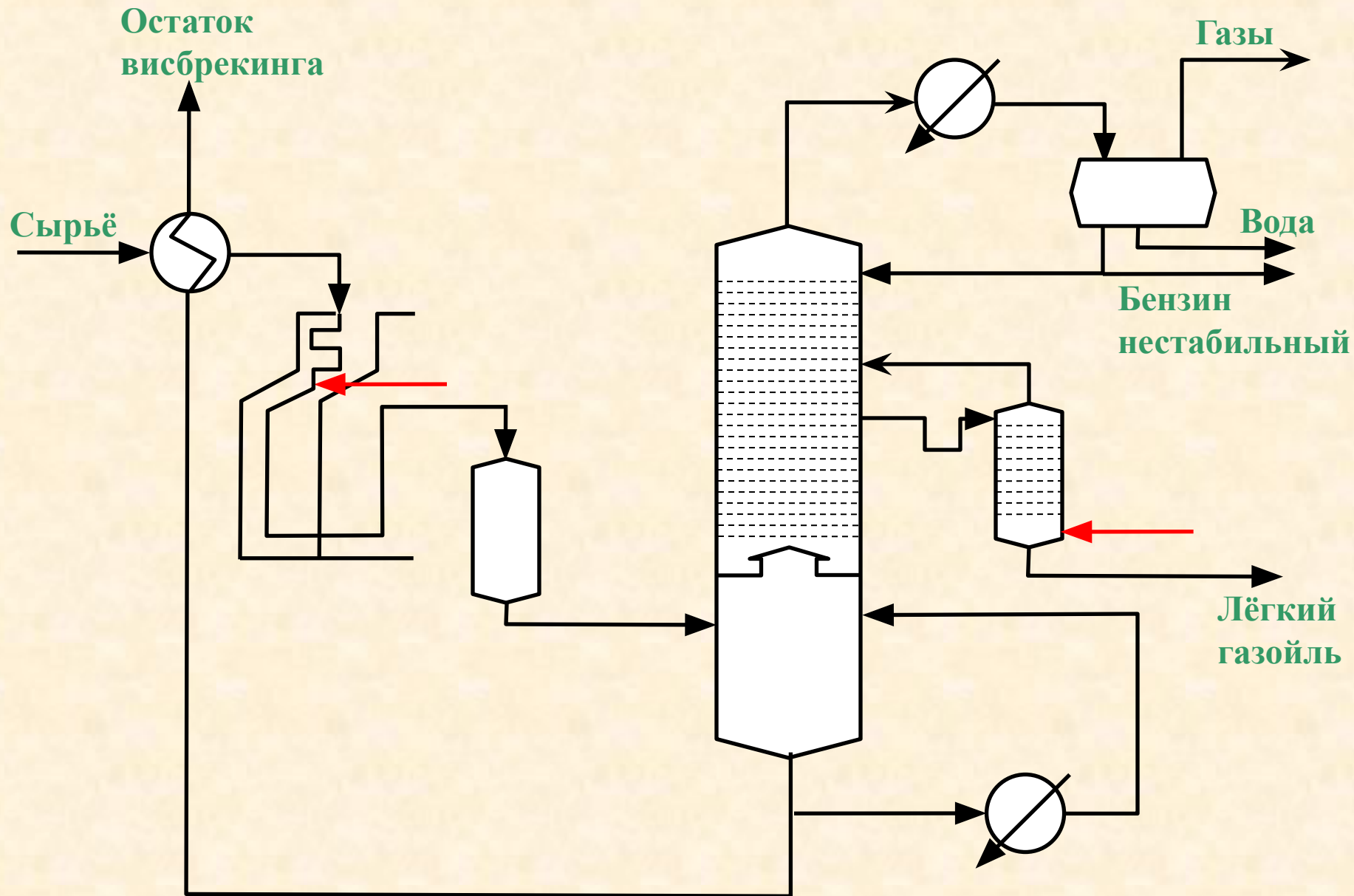
- 1 Снижение капитальных затрат на 10-15 %
- 2 Меньший размер печи
- 3 Меньшие размеры оборудования для утилизации дымовых газов
- 4 Более низкий перепад давления и меньший расход топлива в печи
- 5 Большие выходы продуктов и лучшая селективность
- 6 Большая длительность межремонтного пробега
- 7 Меньшая чувствительность к авариям

ВРК - снижает глубину превращения сырья в печи и доводит ее до нужной в выносной камере

1. Ввод продуктов крекинга сверху, выход – снизу
2. Ввод продуктов крекинга снизу – выход – сверху (увеличивается время пребывания жидкости в зоне реакции – увеличивается степень превращения сырья)

Недостаток - более сложная очистка от кокса печи и выносной камеры

ВИСБРЕКИНГ С ВРК



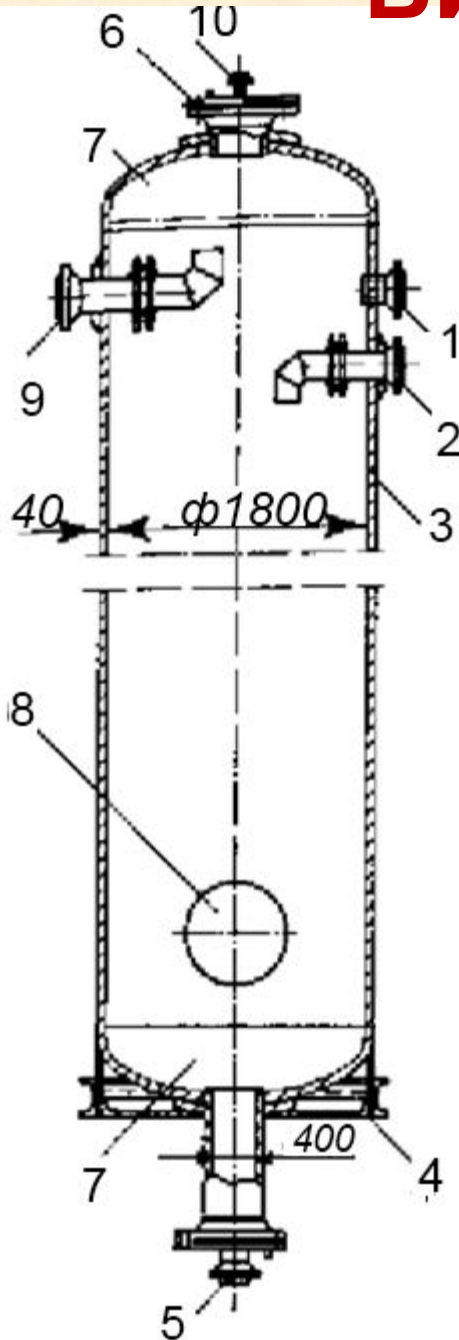
ВИСБРЕКИНГ С ВРК (СОКИНГ-КАМЕРОЙ)

Сопоставление работы ВРК с различным направлением потока

Показатели	Направление потока	
	Нисходящий	Восходящий
Объем камеры, м ³	100	50
Диаметр, м	3	2
Температура, °С	480	450
Давление, МПа	2,5	0,5-1,5
Крекинг В паровой фазе	Преимущественно	Минимально
В жидкой фазе	Минимально	Преимущественно
Продолжительность межремонтного пробега, сут.	50	300

ВИСБРЕКИНГ С ВРК

Выносная реакционная камера Нисходящий поток



- 1 – Штуцер для ППК;
- 2 – Штуцер для входа продукта, поступающего из ПЛС;
- 3 – Корпус;
- 4 – Опора;
- 5 – Штуцер для выхода продукта к редукционному клапану;
- 6 – Верхний люк;
- 7 – Днище;
- 8 – Люк;
- 9 – Штуцер для входа тяжелого сырья, поступающего из печи;
- 10 – Вентиляционный продувочный штуцер.

ДВА НАПРАВЛЕНИЯ ВИСБРЕКИНГА

Достоинства	Недостатки
Печной ВБ	
- наличие двух зон нагрева - получение стабильного котельного топлива - более легкая технология очистки печи от кокса паровоздушным способом - меньший выход газа и бензина	- низкая стабильность котельного топлива при времени пребывания более 2 мин.
ВБ с сокинг – камерой	
- возможность работы с потоком более низкой температуры (экономия печного топлива) - снижение капитальных затрат на 10-15 % - меньший размер печи - меньшие размеры оборудования для утилизации дымовых газов - более низкий перепад давления и меньший расход топлива в печи - большие выходы продуктов и лучшая селективность - большая длительность межремонтного пробега - меньшая чувствительность к авариям	- с верхней подачей – необходим большой коэффициент рециркуляции - с нижней подачей – сильная закоксованность реакционной камеры, износ печных змеевиков, проблемы теплообмена остаток - сырье

ПРОБЛЕМЫ ВБ

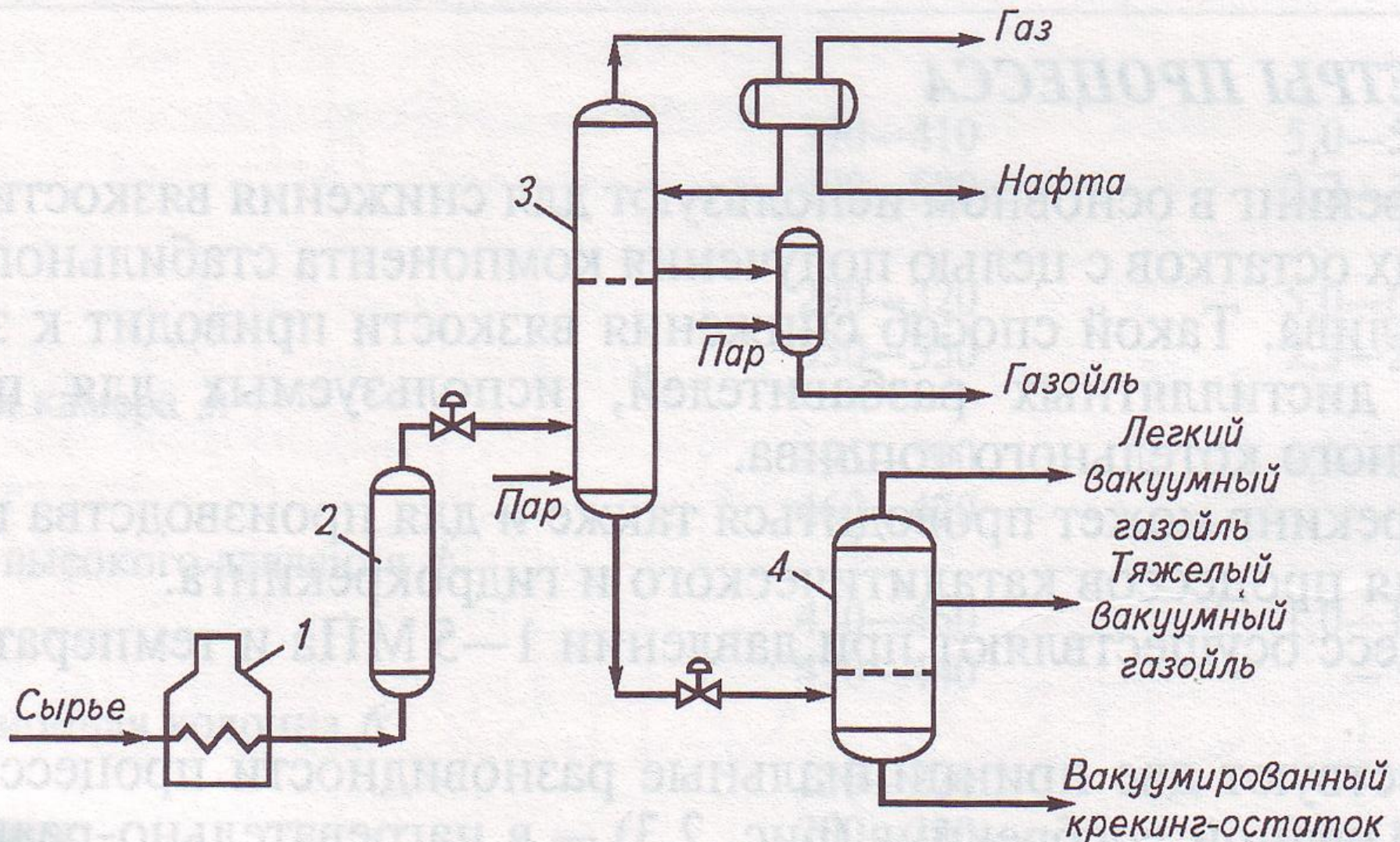
Причины разрушения змеевиков печи:	Решение проблемы:
- Высокотемпературная сероводородная коррозия (ВТКС), - абразивное изнашивание труб	- заменить фракцию, идущую с КК на ВСГ - подавать турбулизатор
Проблемы теплообмена остаток - сырье	Предотвращение проблем:
- снижение эффективности теплообмена - увеличение энергозатрат на доохлаждение отходящего остатка висбрекинга - сокращение межремонтного пробега из-за засорения теплообменных аппаратов	- минимальное время пребывания остатка в колонне, - быстрое его охлаждение в теплообменных аппаратах
Причина - содержание в остатке ВБ реакционноспособных тяжелых непредельных соединений, при температуре выше 300°C они полимеризуются и поликонденсируются с образованием кокса	

ДЕСТРУКТИВНО-ВАКУУМНАЯ ПЕРЕГОНКА

Комбинированный процесс висбрекинга гудрона и вакуумной перегонки крекинг-остатка на лёгкий и тяжелый вакуумные газойли и тяжелый висбрекинг-остаток.

Действует на Омском, Ново-Уфимском НПЗ, ОАО «Газпром нефтехим Салават»

ВИСБРЕКИНГ С ВРК И ВАКУУМНОЙ ПЕРЕГОНКОЙ КРЕКИНГ-ОСТАТКА



ПРИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОЦЕССОВ

Продукты, % масс.	Висбрекинг	ДВП (Висбрекинг с вакуумной перегонкой крекинг- остатка)
Газ	3,7	3,0
Бензин	14,5	11,0
Легкий ВГ	-	6,0
Висбрекинг-остаток	81,3	-
Тяжелый висбрекинг- остаток	-	20,0
Тяжелый ВГ	-	59,5
Потери	0,5	0,5

КОКСОВАНИЕ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

1 **Процессы коксования** нашли наиболее широкое распространение среди термических процессов.

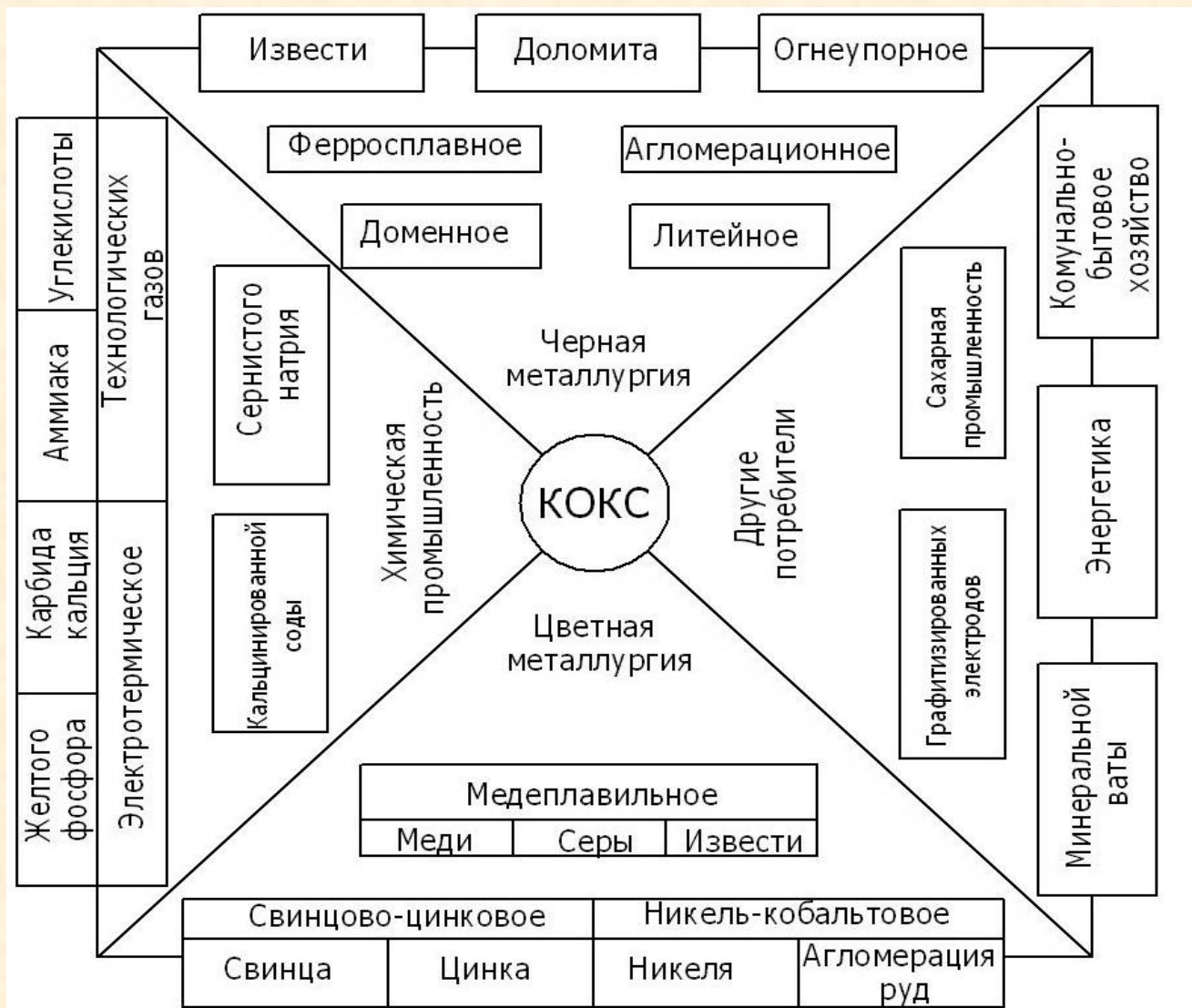
2 **Решается 2 задачи:**

- Получение нефтяного кокса
- Углубление переработки нефти

3 **Спрос на нефтяной кокс:**

- Производство высоколегированной стали, цветных металлов, электроэнергии
- Развитие реактивной техники, аппаратостроения, атомной энергетики и т.п.

СТРУКТУРА ПОТРЕБЛЕНИЯ КОКСА РАЗЛИЧНЫМИ ОТРАСЛЯМИ ПРОМЫШЛЕННОСТИ



ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

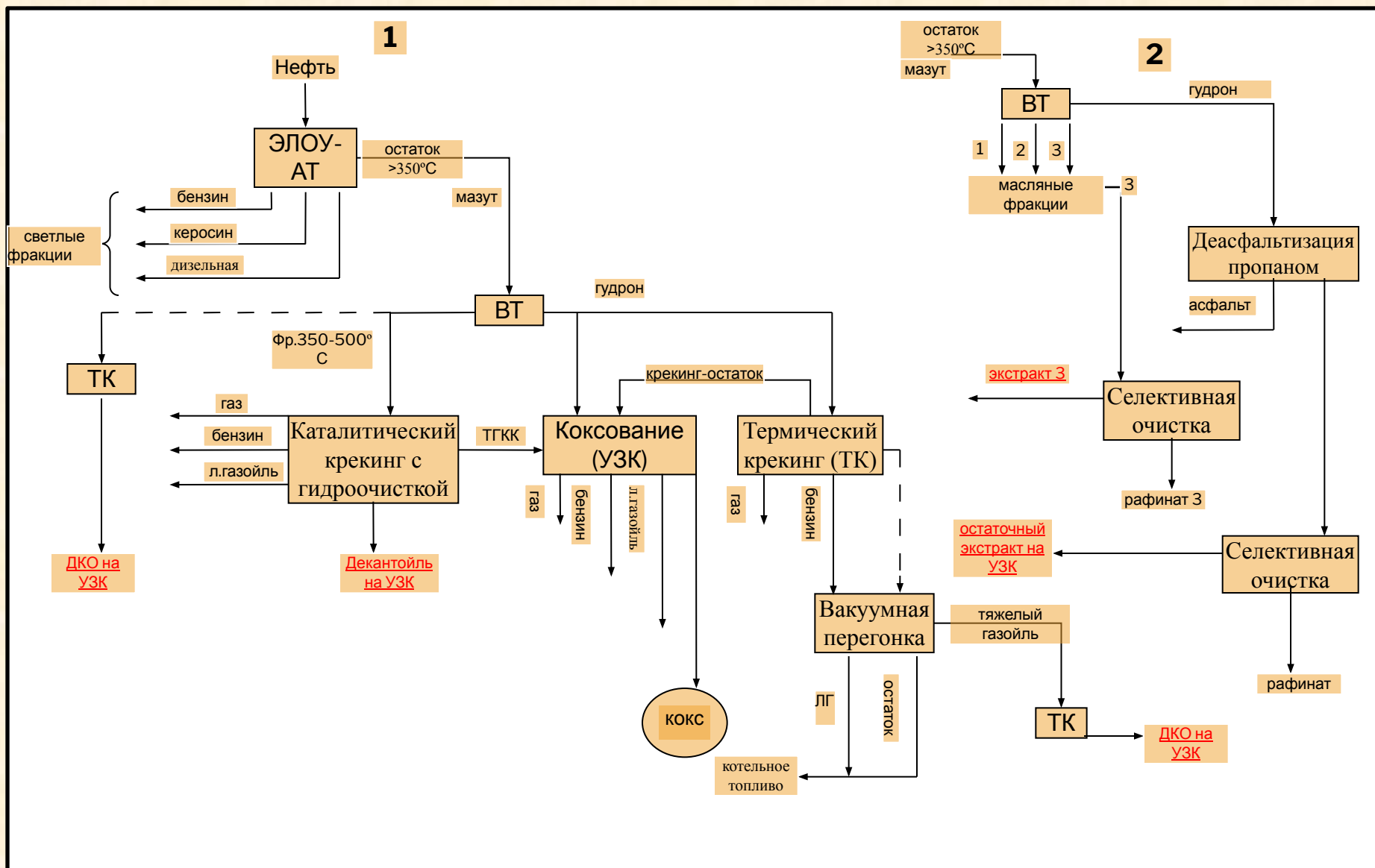
- 1 **Сырьё:** гудрон, мазуты, крекинг-остатки, экстракты масляного производства, асфальты деасфальтизации, тяжелая смола пиролиза и др.
- 2 Разновидности процесса коксования:

Периодическое (в кубах)

Полупериодическое (замедленное или в необогреваемых коксовых камерах)

Непрерывное (в «кипящем» слое)

Источники сырья УЗК при переработке мазута по топливному (1) и масляному (2) вариантам



ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Периодическое коксование (в кубах)

- Простой и старый способ
- Применяется для получения электродного кокса (крупнокускового)
- Процесс не перспективен – малая производительность и небольшой срок службы коксовых кубов, большие энергозатраты на выгрузку кокса

Непрерывное коксование (в «кипящем» слое)

- Целевое назначение – газ, жидкие продукты
- Частицы кокса – 0,1-0,5 мм
- Кокс получается порошкообразный

В России – ТКК

За рубежом (США) – система «флюид»

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Периодическое коксование. Этапы.

- 1 Сырьё загружается в куб ($d = 2-6$ м).
 - 2 Постепенный нагрев.
 - При $t=350$ °С из сырья выделяются жидкие и газообразные продукты.
 - При $t=400-450$ °С температуру стабилизируют и протекают основные реакции.
 - 3 Продукты распада охлаждают и разделяют.
 - 4 В жидкой фазе образуется кокс.
 - 5 После прекращения реакции коксообразования производится прокалка кокса.
 - 6 По окончании прокалки кокс выгружают механически.
- * - процесс неэффективен, неэкономичен. Строится в исключительных случаях.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Требования к коксу

1 Гранулометрический состав:

- Целевая фракция (кусковой кокс) – размер частиц **> 25 мм.**
- Орешек – размер частиц **8-25 мм.**
- Мелочь – размер частиц **< 8 мм.**

2 Содержание серы:

- Малосернистые – **$S < 1 \%$.**
- Среднесернистые – **$S = 1-1,5 \%$.**
- Сернистые – **$S = 1,5-4 \%$.**
- Высокосернистые – **$S > 4 \%$.**

3 Зольность:

- Малозольные – **до 0,5 %.**
- Среднезольные – **0,5-0,8 %.**
- Высокозольные – **более 0,8 %.**

4 Содержание летучих – **не более 6,5-10 %** и т.д.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

1 Сырьё

1 Целевое назначение – получение кокса:

- Много ПЦА – кокс хорошего качества.
- Много САВ – кокса больше, но качество хуже.

2 Целевое назначение – углубление переработки нефти:

- желательные компоненты – парафины, циклоалканы, т.е. склонные к реакциям распада.

3 Чем меньше серы, тем выше качество кокса.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

- Качество сырья влияет на коксообразование в змеевике печи
- Сырье содержащее
 - Смолы, асфальтены – коксогенные компоненты (используют - увеличение скорости движения сырья по трубам, турбулизатор)
 - Асфальтены и недостаток ПЦА – низкая агрегативная и кинетическая устойчивость – коксообразование, прогар труб печей
- Выход кокса

$$\chi = 1,5 - 1,6K (\% \text{масс.})$$

K – коксуемость _ сырья

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

2 Температура

Составляет **450-510 °C**

- чем выше температура

на **УЗК** — закоксовывание змеевиков, меньше содержание летучих в коксе, выше его механическая прочность, образование в камере некондиционного (гроздевидного) кокса при **ТКК** — вторичные реакции разложения газов и бензинов.

- чем ниже температура — меньше скорость основных реакций.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

3 Давление

Составляет

на УЗК - **0,35-0,4 МПа**

на ТКК - **0,7-1,0 МПа**

- *чем выше давление* - сложность аппаратурного оформления
- *чем ниже давление* - меньше скорость основных реакций

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

4 Кратность циркуляции непревращенного сырья

0,2-0,6

- *Низкие значения соответствуют* – остаточному сырью (гудроны, остатки висбрекинга) при получении рядового кокса
- *При получении игольчатого кокса используют* ароматизированное дистиллятное сырье с рециркулятом

5 Время пребывания сырья в реакционной зоне

около 12 ч

6 Объемная скорость подачи сырья

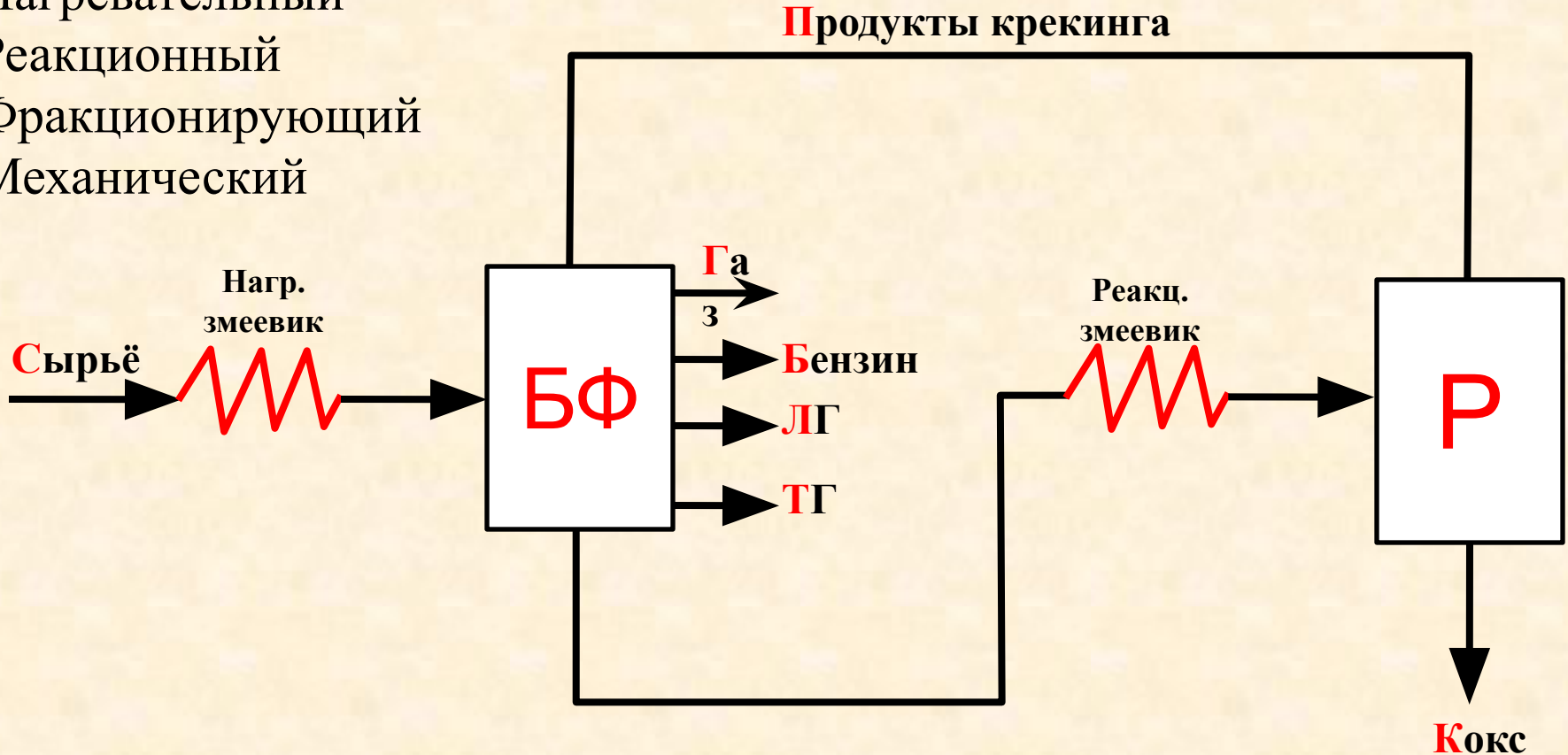
- для прямогонных остатков – 0,12-0,13 ч-1
- для крекинг-остатков – 0,08-0,1 ч-1

УЗК

Основные блоки технологических схем УЗК:

- Нагревательный
- Реакционный
- Фракционирующий
- Механический

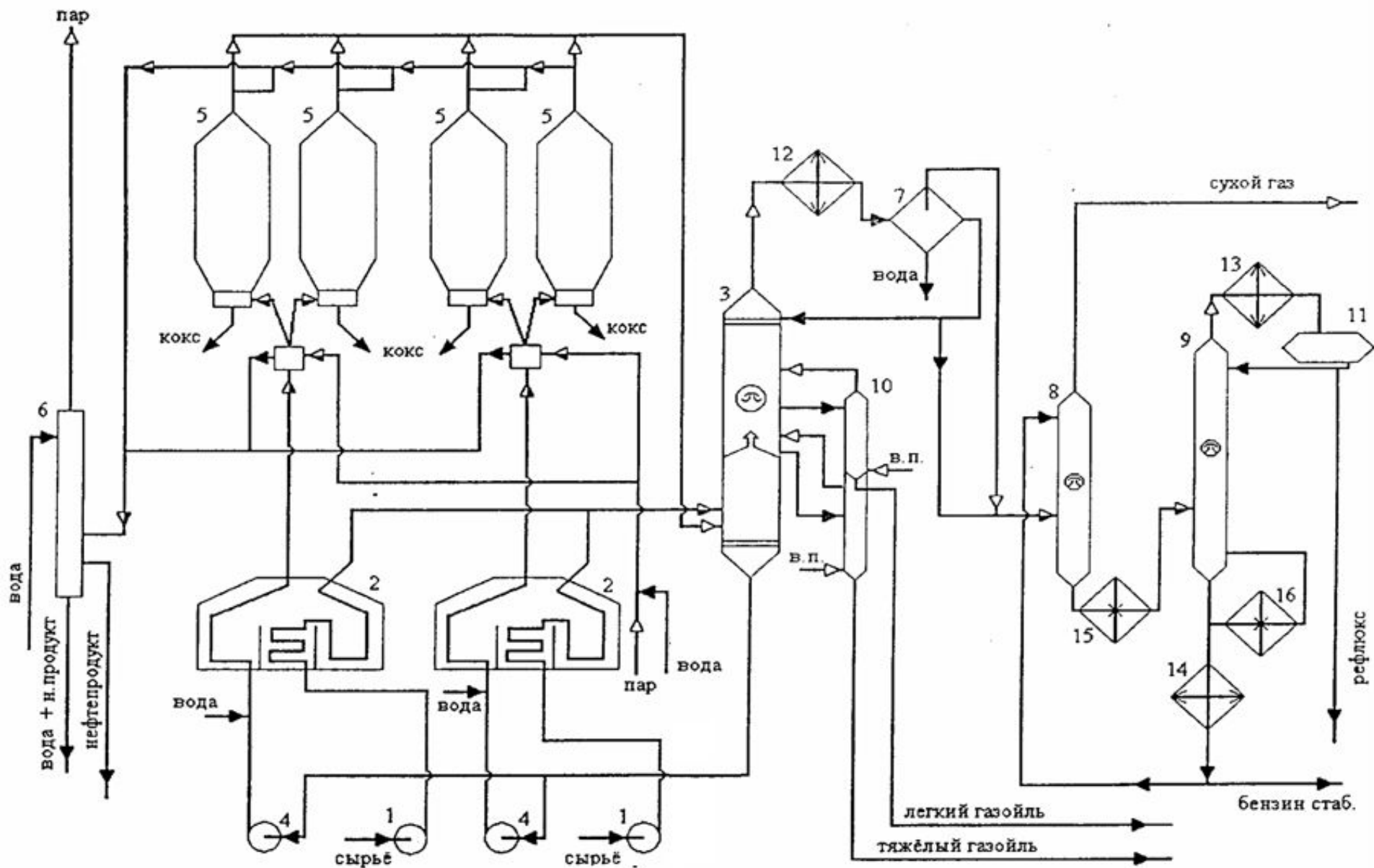
Блок-схема процесса УЗК



УЗК

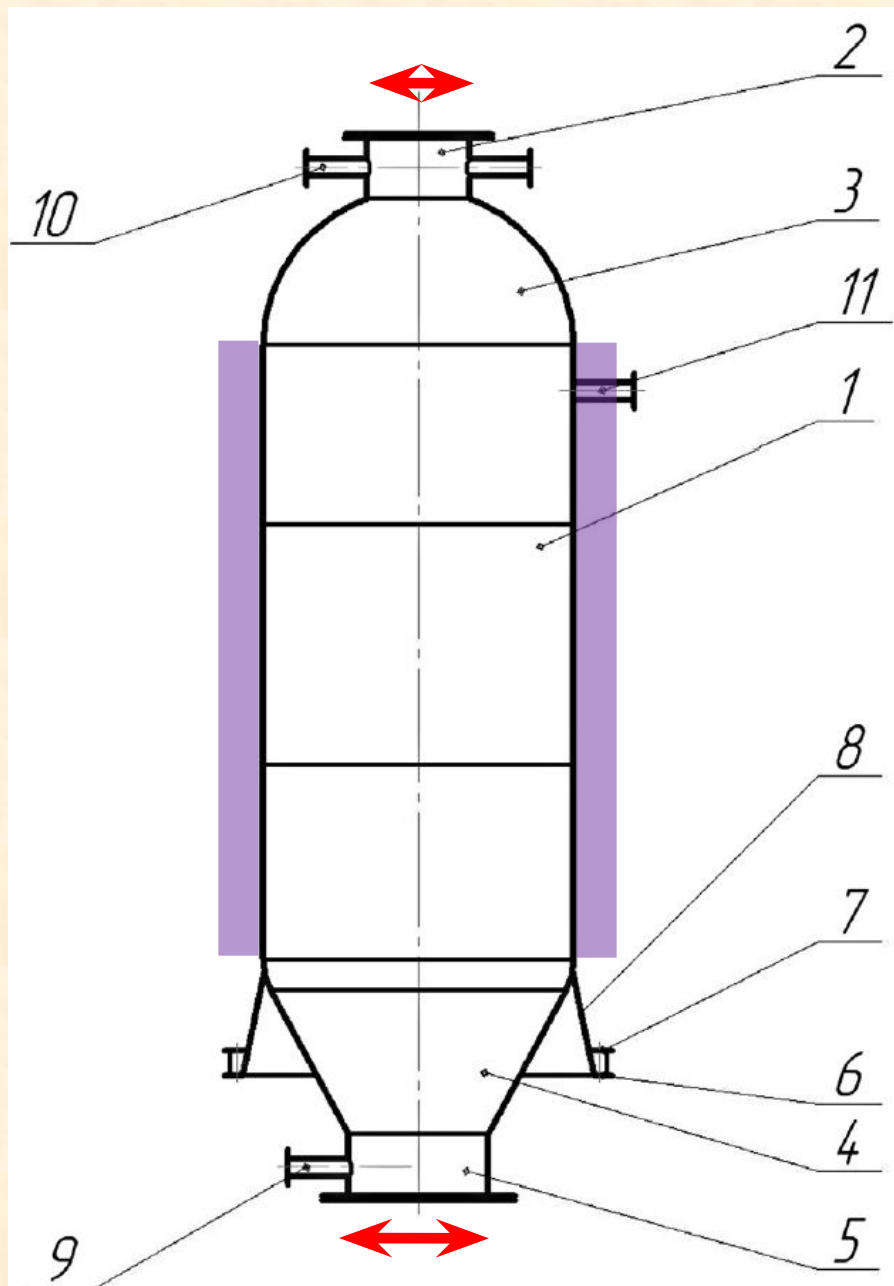
1. Реакторы представляют собой *не обогреваемые пустотелые цилиндрические аппараты.*
2. Вначале *тепло затрачивается на прогрев камер* и испарение сырья, что замедляет процесс разложения.
3. В результате постепенного накопления коксообразующих веществ в жидком остатке он превращается в кокс.
4. *По мере заполнения камер коксом* свободный реакционный объем уменьшается и *одновременно увеличивается средняя температура коксования.*
5. *Чем выше температура нагрева сырья,* тем меньше опасность «переброса» остатка из реактора в колонну и тем лучше качество получаемого кокса.
6. Процессы поликонденсации, свойственные коксообразованию, протекают с выделением тепла, но поскольку коксование сопровождается и реакциями разложения, суммарный тепловой эффект отрицателен.
7. В связи с уменьшением реакционного объема повышается средняя температура, процесс коксообразования ускоряется, коксовый слой становится более плотным. Содержание летучих в нем уменьшается.

УЗК



УЗК

Реактор УЗК



- 1 – корпус;
2 ,5 – верхняя и нижняя горловины ;
3,4 – полушаровое и конические днища;
6 – фундаментное кольцо;
7 – опорное кольцо;
8 – опора;
9 – штуцер для ввода сырья;
10 – штуцер для выхода паров;
11 – штуцер для ввода антипенной присадки.

РЕАКТОР УЗК

- После проведения опрессовки производится **прогрев камеры водяным паром.**
- При достижении стабильной температуры **начинается заполнение реактора сырьем**, нагретым в трубчатой печи до температуры 465...510 °С.
- Сырье, представляющее собой парожидкостную смесь, вводится через штуцер, расположенный в нижней горловине.
- По мере заполнения реактора происходит образование кокса (это самый длительный процесс до 50 % времени цикла).
- **Во избежание выноса пены из коксовой камеры и ее переполнения** в процессе высота заполнения контролируется с помощью радиоактивных сигнализаторов уровня.

УЗК

Изменение качества кокса в зависимости от температуры нагрева сырья при замедленном коксовании.

Показатели	Температура нагрева сырья, °С		
	490	500	510
Выход летучих, % масс.	10,0	7,8	6,4
Временное сопротивление раздавливанию, кгс/см ²	50	80	100
Кажущаяся плотность, г/см ³	0,7	0,85	0,95
Пористость, %	50	40	33

* - меняется температура в реакторе в ходе процесса;

** - различия в качестве кокса по высоте и сечению реактора;

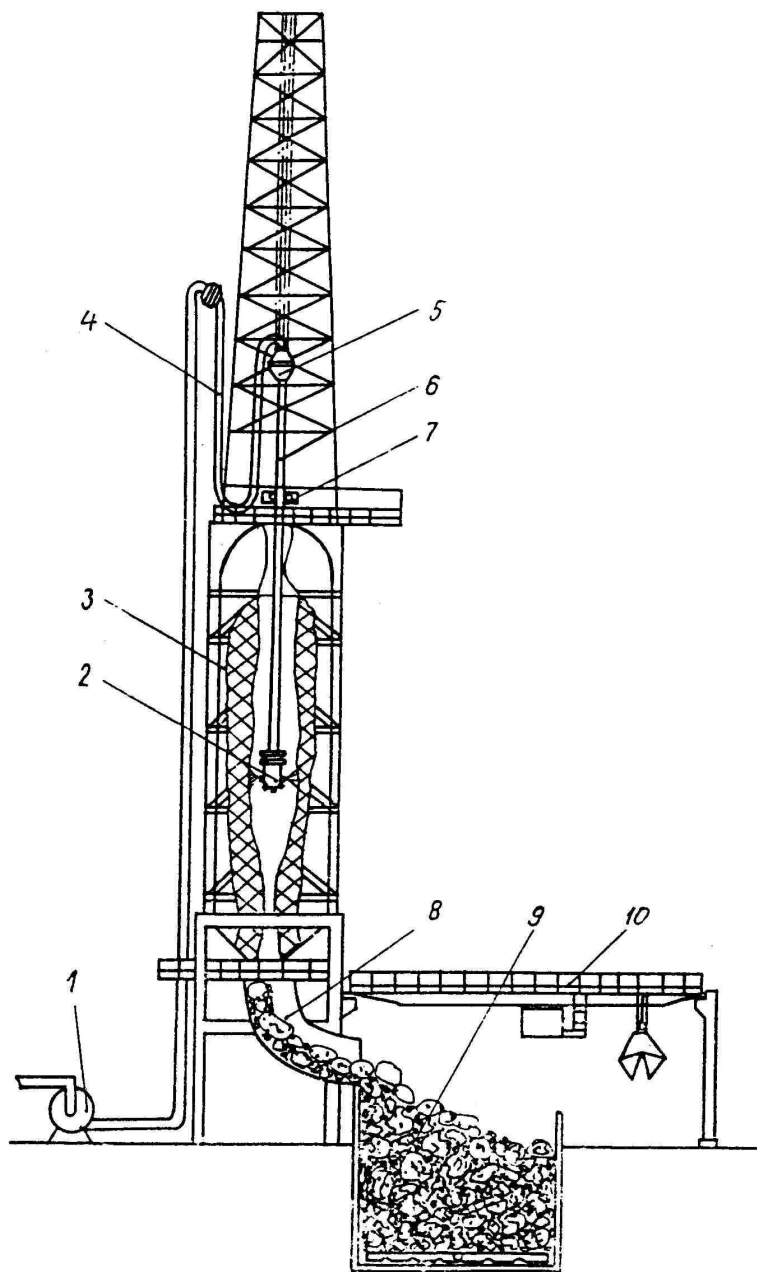
*** - подача паров тяжелого газойля.

УЗК

Типичный цикл работы камер

Заполнение камер сырьём и коксование	24,0
Отключение камеры	0,5
Пропаривание	2,5
Охлаждение водой кокса и слив воды	4,0
Гидравлическая выгрузка кокса	5,0
Заккрытие люков и испытание паром	2,0
Разогрев камеры парами нефтепродуктов	7,0
Резервное время	3,0
Итого	48

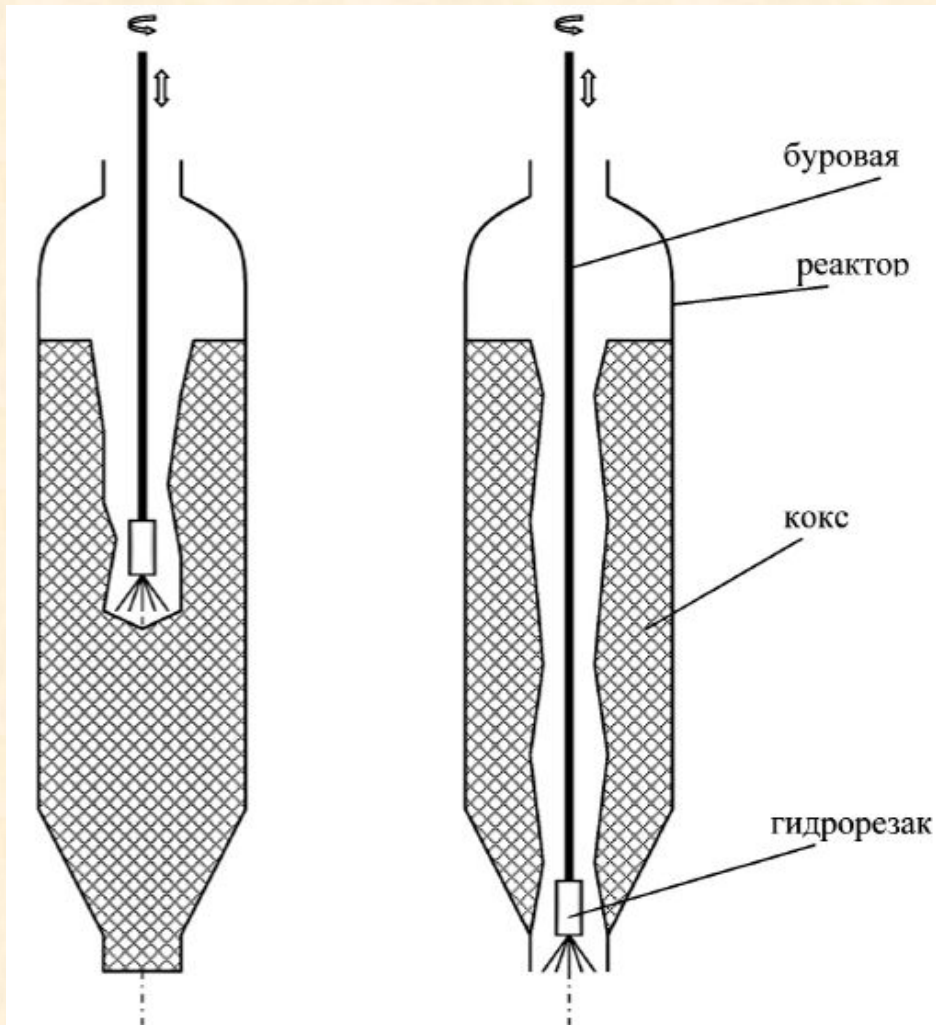
Принципиальная схема коксоуделяющей гидроустановки



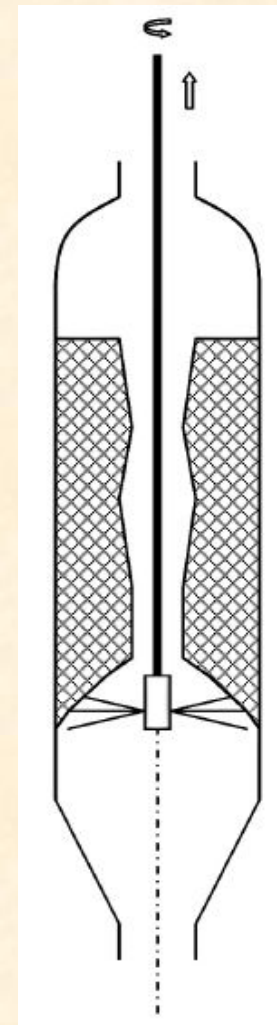
- 1 – водяной насос;
- 2 – гидрорезак;
- 3 – камера;
- 4 – гибкий рукав;
- 5 – вертлюг;
- 6 – штанга бурильная;
- 7 – ротор;
- 8 – рампа;
- 9 – кокс;
- 10 – кран мостовой

УЗК

Стадии гидроудаления кокса из реактора



Режим бурения



Режим гидровыгрузки

ПРИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА УЗК

Продукты, % масс.

Газ	8,2 – 13,2
Бензин	4,0 - 15,5
Легкий газойль	18,3 - 35,0
Бензин + ЛГ	23,0 - 49,1
Тяжелый газойль	14,1 - 35,0
Кокс	25,7 - 33,0
Потери	0,7 - 3,9

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ КОКСОВАНИЯ

ГАЗ. Содержит много $C_1 - C_2$ (сухая часть), суммарное содержание непредельных углеводородов 25...30 %. Газ направляют на ГФУ, где выделяют ППФ, ББФ, которые используются в процессах нефтехимии и при синтезе высокооктановых добавок к бензинам.

БЕНЗИН Содержит много серы, ненасыщенных углеводородов (алкенов, диенов), химически нестабилен. Октановое число низкое около 60 %. Бензин подвергают облагораживанию – гидроочистке. После ГО с целью повышения октанового числа бензин подвергают риформингу.

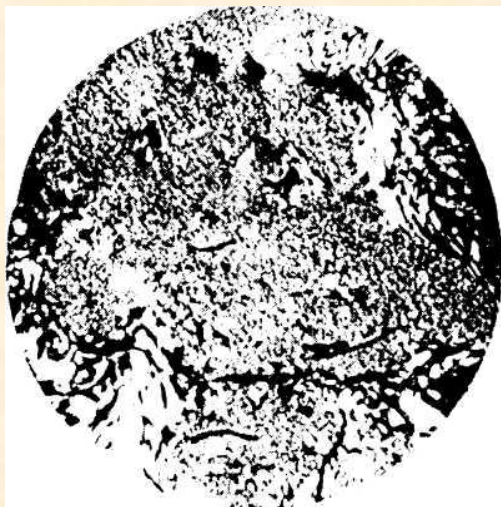
ЛЕГКИЙ ГАЗОЙЛЬ 200... 350° С. Содержит ненасыщенные углеводороды, химически нестабилен, много серы, подвергаются ГО и используются как компонент дизтоплива.

ТЯЖЕЛЫЙ ГАЗОЙЛЬ ВЫШЕ 350° С. Также содержит много серы, ненасыщенные углеводороды. Обычно его используют как компонент котельных топлив.

УЗК

ДОСТОИНСТВА	НЕДОСТАТКИ
Возможность переработки различных заводских остатков	Периодичность работы реакторного блока
Получение товарного продукта заданного качества	Трудоёмкость операции выгрузки кокса
	Малый межремонтный пробег (6-12 мес.)
	Закоксовывание труб печи

Оценка микроструктуры кокса



Балл 1

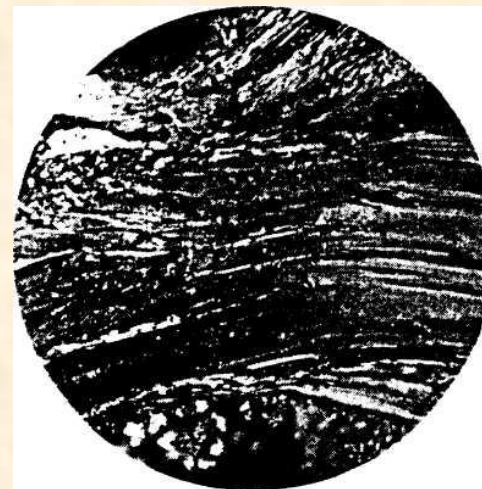
**Изотропный
КОКС**



Балл 2



Балл 9



Балл 10

Анизотропный кокс (игольчатый)

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ УЗК

Предприятие	Тип установки	Год ввода	Проектная мощность, тыс.т/Г
Новокуйбышевский НПЗ	21-10/5К	1986	1500
Волгограднефтепереработка	21-10/300	1963	300
	21-10/600	1966	600
	21-10/7	1982	240
Пермнефтеоргсинтез	21-10/5К	1970	600
Омский НПЗ	21-10/3М	1970	600
Ангарский НПЗ	21-10/3М	1971	600
Ново-Уфимский НПЗ	21-10/300	1955	340
Всего по России	8	-	4780

Сопоставление балансов работы НПЗ (%)

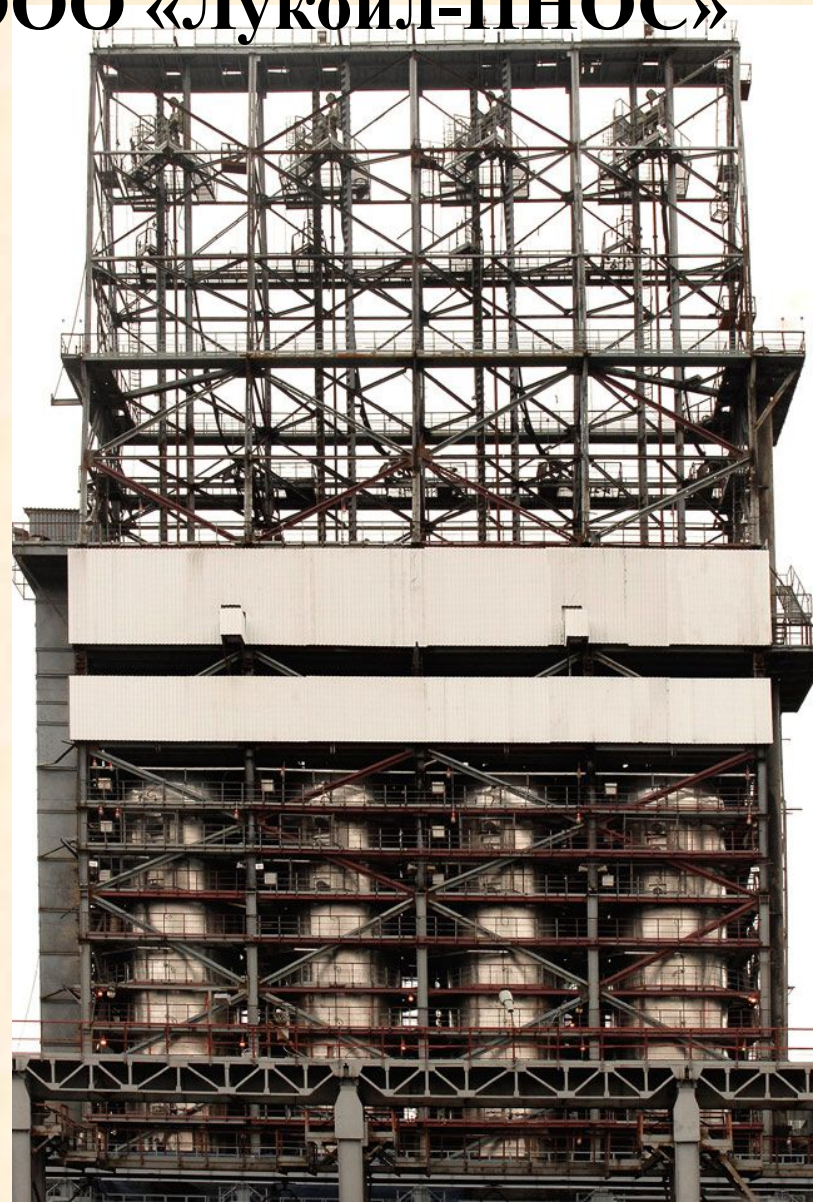
Продукты	Без УЗК	С использованием УЗК
Легкий бензин	22,4	24,0
Тяжелый бензин	6,8	8,4
Газ	4,5	5,3
Средние дистилляты	37,7	42,7
Тяжелое топливо	14,6	1,2
Кокс	-	3,4
Другие продукты	14,0	15,0
Итого:	100,0	100,0

УЗК

ОАО «Уфанефтехим»



ООО «Лукойл-ПНОС»



УЗК



ТЕРМОКОНТАКТНОЕ КОКСОВАНИЕ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Основные недостатки УЗК

- 1 Периодичность работы реакторного блока
- 2 Трудоёмкость операции выгрузки кокса
- 3 Малый межремонтный пробег (6-12 мес.)
- 4 Закоксовывание змеевиков печей

Решение:

*Организация непрерывного вывода кокса из
зоны реактора*

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

- 1 Сырьё (мазуты, гудроны, природные битумы, смолы с плотностью 940-1200 кг/м³)
- 2 Температура – 510-540оС
- 3 Давление над слоем – 0,14-0,16 МПа
- 4 Кратность циркуляции непревращенного сырья – 0,4-0,6
- 5 Время пребывания сырья в реакционной зоне – 6-12 мин.
- 6 Кратность циркуляции теплоносителя - невысокая, чтобы не было слипания частиц теплоносителя при контакте с сырьем

$$K_u = \frac{G_T}{G_C} = 6,5-8 \text{ кг/кг}$$

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

Теплоноситель – количество определяется из теплового баланса реакторного блока и гидродинамического расчета

Диаметр частиц теплоносителя – 2-3 мм

- 1 Используются коксовые частицы**
- 2 Происходит контакт с жидким сырьём**
- 3 Крекинг и коксование на поверхности кокса-теплоносителя**
- 4 Частицы кокса покрываются тонким слоем образовавшегося кокса**
- 5 Укрупнённые частицы отводятся из системы**

ТКК, ФЛЮИД-КОКИНГ, ФЛЕКСИКОКИНГ

Теплота для прохождения реакции выделяется при частичном сгорании кокса в коксонагревателе (ТКК, Флексикокинг) или печи (Флюид-кокинг)

Нагретые частицы кокса направляются в реактор, а холодные - в коксонагреватель или печь-нагреватель

Остаточное сырье (550°C) распыляется над псевдоожиженным слоем кокса

Реакции коксования протекают в тонком слое на поверхности частиц кокса. Мелкие частицы обеспечивают большую площадь реакции

Слой кокса ожижается парами продуктов и водяного пара

Парообразные продукты выводятся из реактора через циклон в скруббер

В скруббере тяжелые фракции конденсируются и возвращаются в реактор. Легкие фракции сверху отводятся в колонну ректификации

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

Реакция проводится в режиме
псевдоожигения

Глубина крекинга зависит от длительности
пребывания кокса-теплоносителя в

	Температура, оС
Кокса-теплоносителя	620-650
В реакторе	510-520
Сырье в реактор	300-350
В коксонагревателе	600-650

ТКК

Блок-схема процесса ТКК

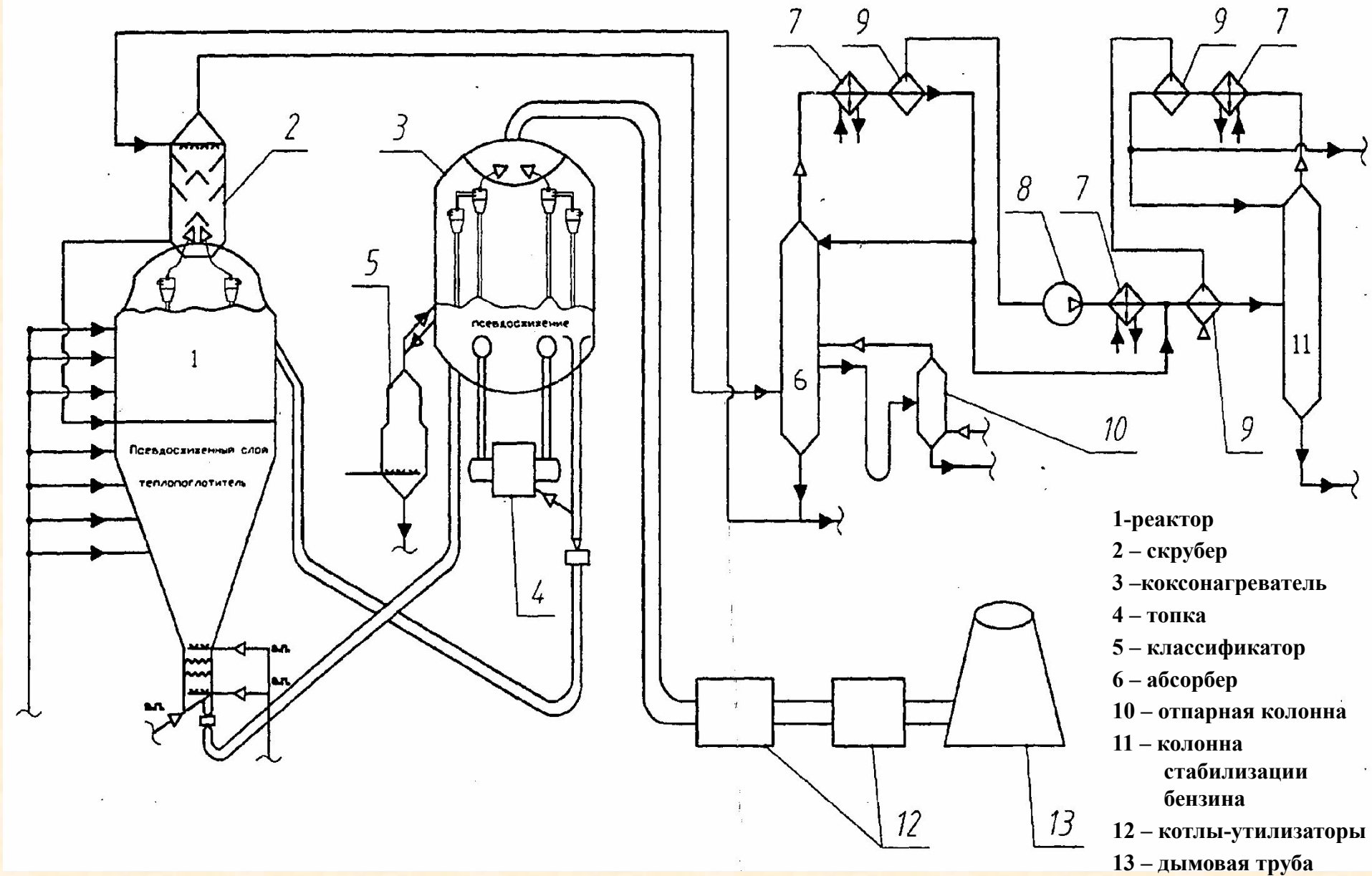


БЛОКИ

1 – реакторный (реактор, коксонагреватель, классификатор кокса)

2 – фракционирующий (ректификационные колонны)

ТКК



ТКК

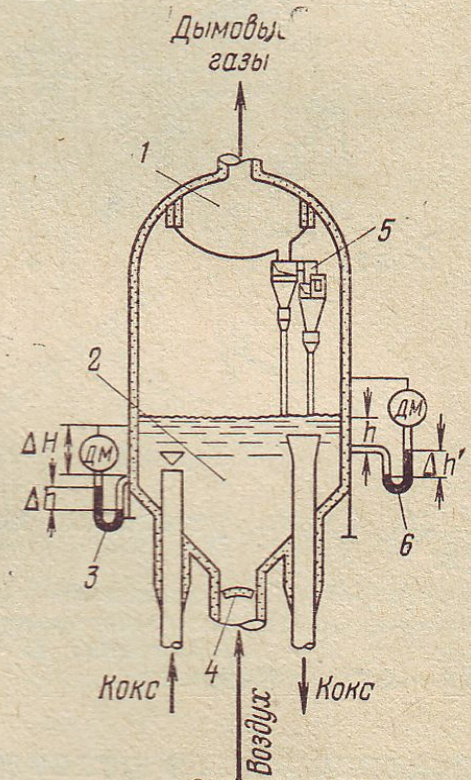
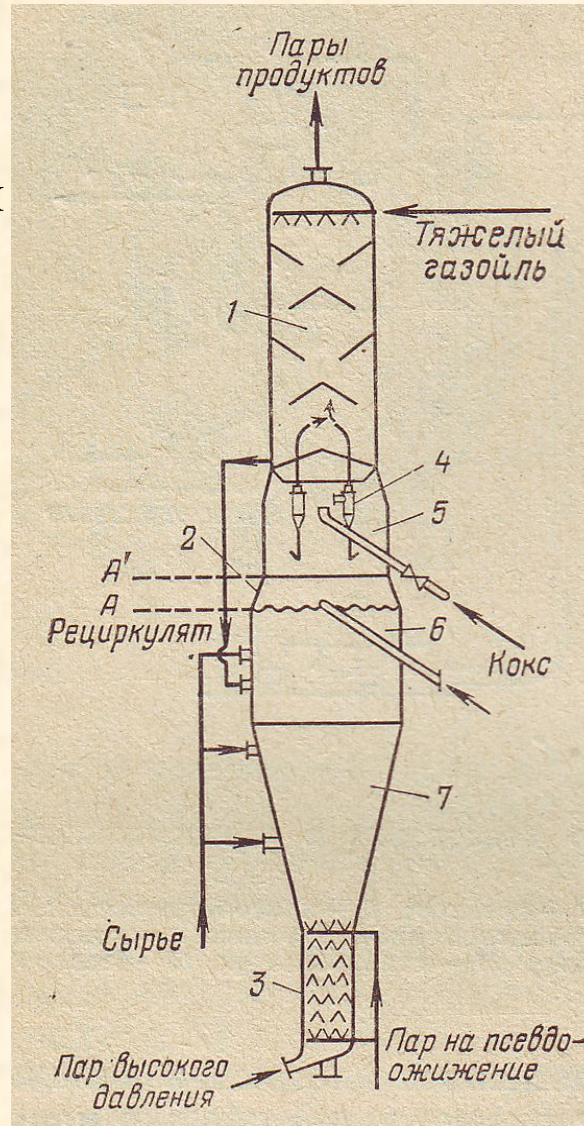
В ректоре до 100

форсунок для подачи
сырья по периметру

**Малый диаметр верхней
части реактора** — для

увеличения скорости
паров, уменьшения
вторичных реакций
разложения,
уменьшения
закоксовывания
циклонов

**Нижняя коническая
часть реактора** — для
уменьшения расхода
водяного пара на
псевдоожижение



ПРИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА ТКК

Продукты, % масс. (сырьё – гудрон)

Газ.....	10
Бензин.....	12
Легкий газойль	63
Тяжелый газойль.....	
Кокс.....	15

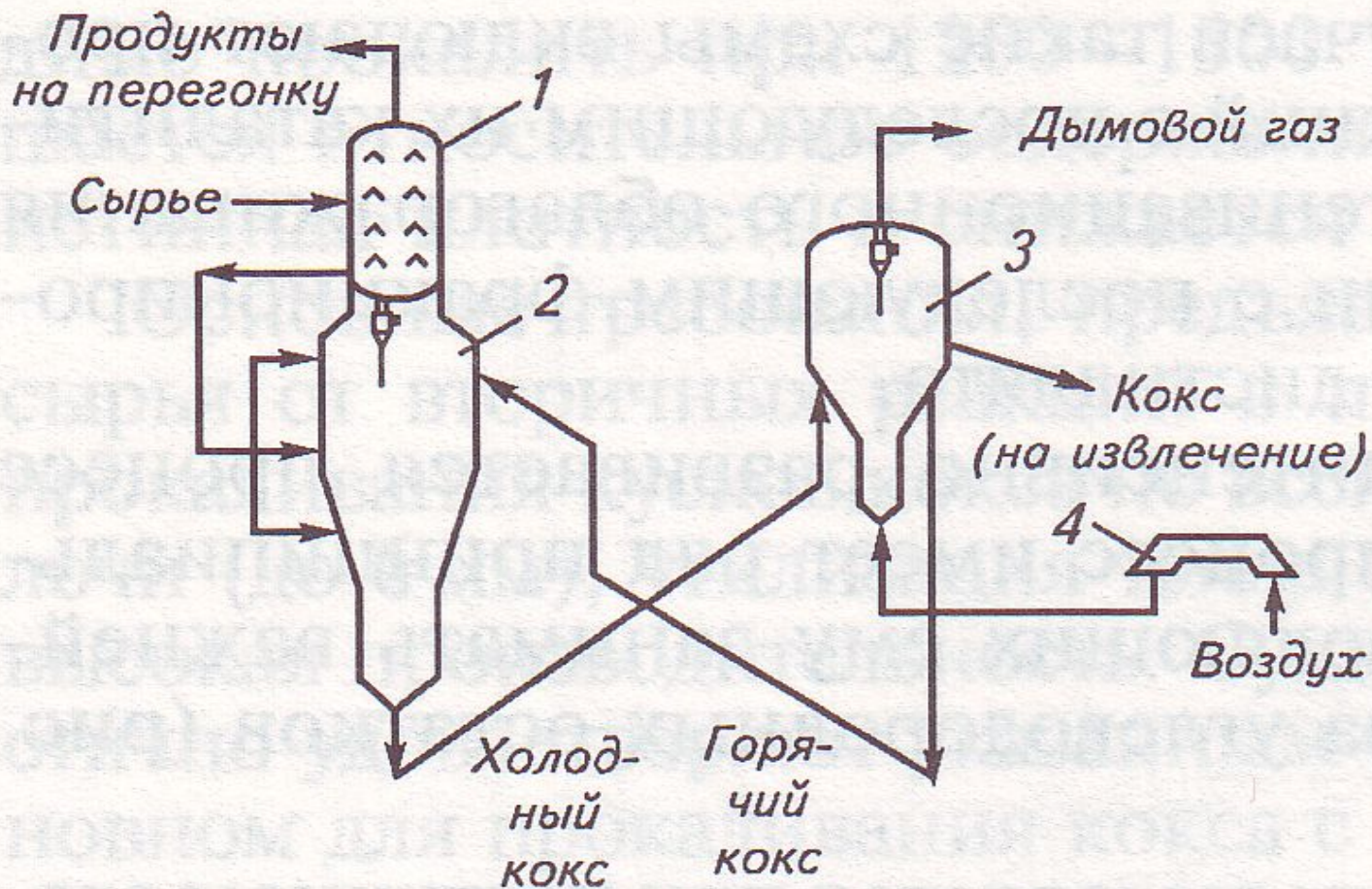
ТКК

<i>Достоинства</i>	<i>Недостатки</i>
Непрерывность процесса	Металлоемкость Кокс низкого качества (в качестве топлива)
Высокая мощность (до 2 млн. т/год)	
Возможность автоматизации	
Выработка ВП высокого давления	
Долгий межремонтный пробег (до 2 лет)	
Отсутствие трубчатых печей	

ФЛЮИД-КОКИНГ И ФЛЕКСИКОКИНГ

1. В технологии Флюид-кокинг кокс, не используемый для получения тепла, извлекается в качестве конечного продукта.
2. В технологии Флексикокинг излишки кокса направляются в газификатор. Кокс реагирует с водяным паром и воздухом при температуре 930 °С. При этом образуется насыщенный СО низкокалорийный газ, который используется в качестве чистого топлива.

ФЛЮИД-КОКИНГ

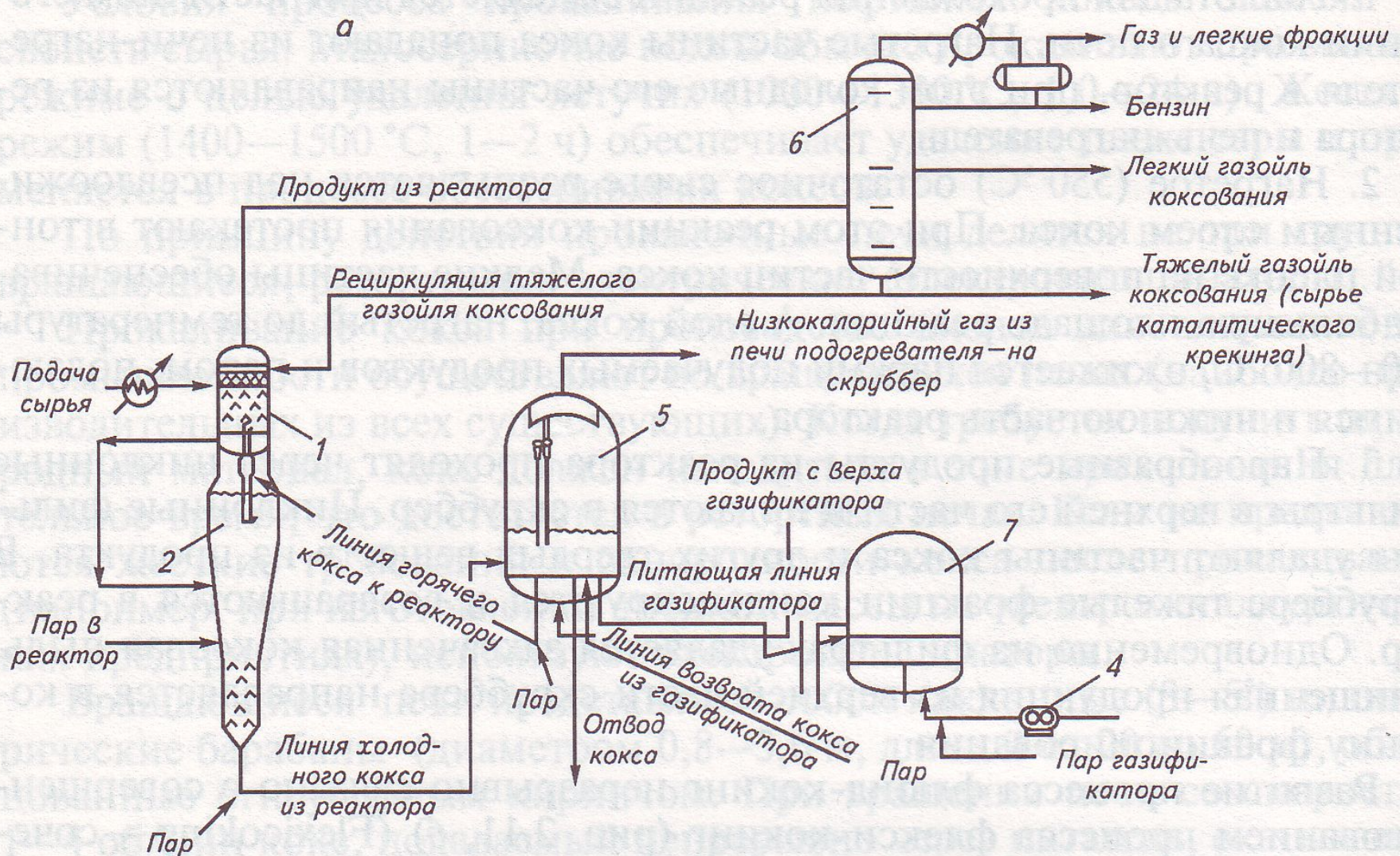


1 — скруббер; 2 — реактор; 3 — печь; 4 — воздухо-
ходувка; 5 — подогреватель; 6 — колонна пере-
гонки продукции; 7 — газификатор

ФЛЕКСИКОКИНГ

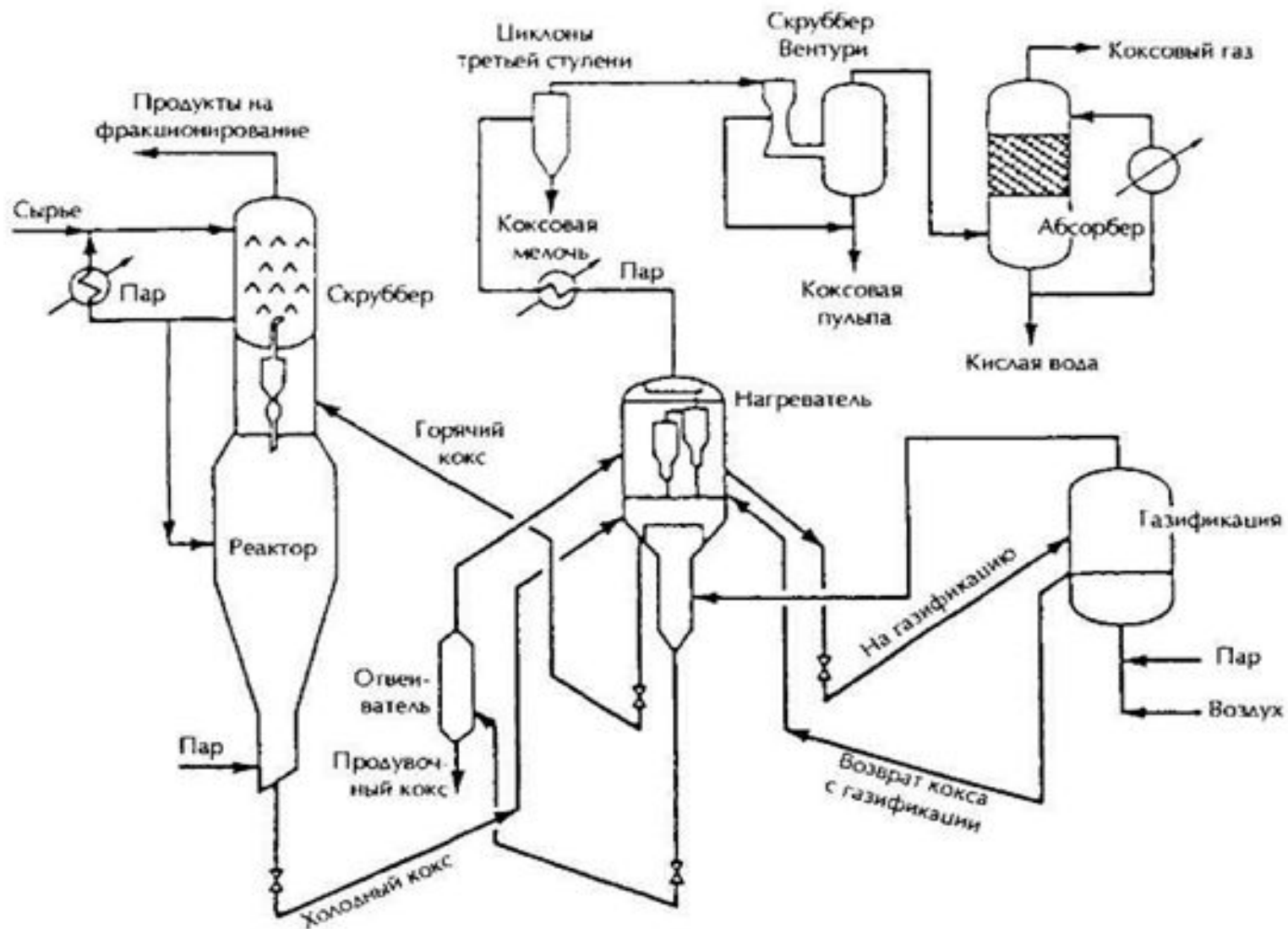
(С РЕКТИФИКАЦИЕЙ ПРОДУКТОВ)

а



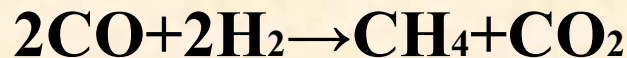
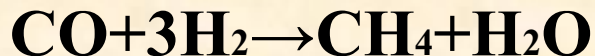
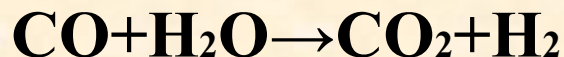
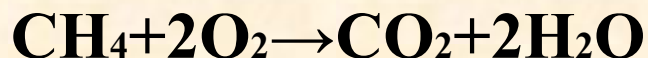
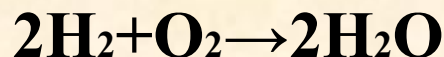
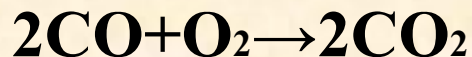
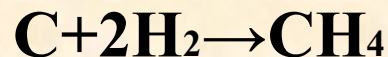
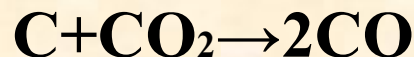
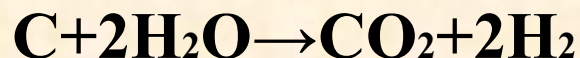
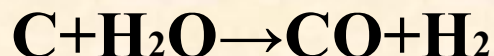
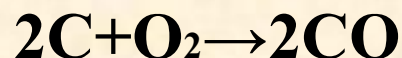
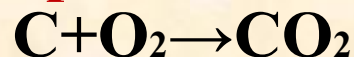
1 — скруббер; 2 — реактор; 3 — печь; 4 — воздуходувка; 5 — подогреватель; 6 — колонна перегонки продукции; 7 — газификатор

ФЛЕКСИКОКИНГ (ОЧИСТКОЙ ГАЗОВ)



ФЛЕКСИКОКИНГ

Основные реакции, протекающие при газификации



ФЛЕКСИКОКИНГ

Материальный баланс

Продукты	Выход
Сухой газ	6%
Жирный газ	12%
Бензин (н.к.-182оС)	17%
Легкий газойль (182-343оС)	15%
Тяжелый газойль (343-524оС)	30%
Синтез-газ	19%

УЗК И ТКК (ФЛЕКСИКОКИНГ)

ТКК (Флюид-кокинг), Флексикокинг	УЗК
Выше выход жидких продуктов	Лучше качество жидких продуктов
Непрерывность (малая численность персонала, стабильная эксплуатация, отсутствие циклов нагрева и охлаждения оборудования)	Цикличность (высокая численность персонала, эксплуатация колонны в нестабильном режиме, нагрузка на емкости за счет циклов нагрева и охлаждения)
Любое тяжелое сырьё	Очень тяжёлое сырьё может привести к закоксовыванию змеевика печи
Для получения тепла используется сам кокс	Для получения тепла используется топливный газ
Низкое потребление топливного газа, большая выработка пара	Высокое потребление топливного газа, выработка пара равна нулю
Легкая очистка коксового газа от серы	Проблемы хранения кокса, необходимость использования топливного газа с низким содержанием серы
Высокая производительность на одной нитке	Низкая производительность на одной нитке

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ УЗК

Предприятие	Тип установки	Год ввода	Проектная мощность, тыс.т/г
Новокуйбышевский НПЗ	21-10/5К	1986	1500
Волгограднефтепереработка	21-10/300	1963	300
	21-10/600	1966	600
	21-10/7	1982	240
Пермнефтеоргсинтез	21-10/5К	1970	600
Омский НПЗ	21-10/3М	1970	600
Ангарский НПЗ	21-10/3М	1971	600
Ново-Уфимский НПЗ	21-10/300	1955	340
Всего по России	8	-	4780

ВВОД ДО 2020 УСТАНОВОК КОКСОВАНИЯ

Роснефть	Ачинск, Комсомольск, Новокуйбышевский НПЗ, Сызрань, Туапсе
ЛУКОЙЛ	Волгоград, Пермь
Газпром нефть	Омск
Сургутнефтегаз	Кириши
Газпром нефтехим Салават	Салават
Русснефть	Орск
Таиф-НК	Нижнекамск

ПИРОЛИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Пиролиз

- наиболее жёсткая форма термических процессов
- термическое разложение органических соединений без доступа воздуха
- базовый процесс нефтехимии, на его основе получают около 75% нефтехимических продуктов

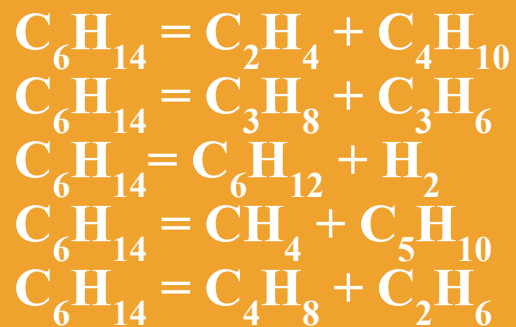
Назначение

- целевое - этилен, пропилен
- также получают - бутилены и алкадиены, дивинил
- жидкие продукты (пироконденсат, тяжелая смола пиролиза (ТСП) - бензол, ароматические углеводороды, нефтеполимерные смолы, сырье технического углерода, кокса, компонент автобензина)

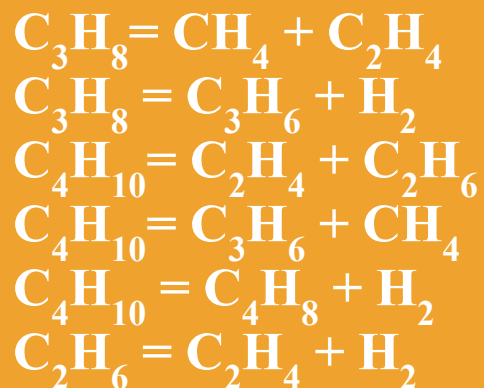
Пиролиз протекает по цепному радикальному
механизму с короткими цепями

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

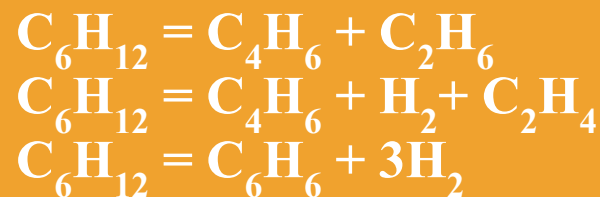
Пиролиз н-гексана



Полученные
предельные
углеводороды
разлагаются:

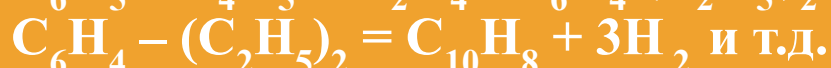
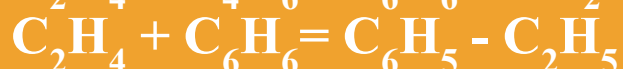
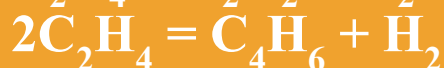


Пиролиз циклогексана Первичные реакции



ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Вторичные реакции (общие для обоих исходных углеводородов).



Пиролиз этана

Дегидрирование этана до этилена



Деметанизация



Процесс пиролиза происходит с поглощением тепла.

Теплота реакции пиролиза составляет:

- для бензиновых фракций – **270-300 ккал/кг (1131,3-1257 кДж/кг)** (на пропущенное сырье);
- для этановых фракций – **900 ккал/кг (3771 кДж/кг)** (на прореагировавшее сырье).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

В области высоких температур наиболее стабильны олефины и ароматические углеводороды

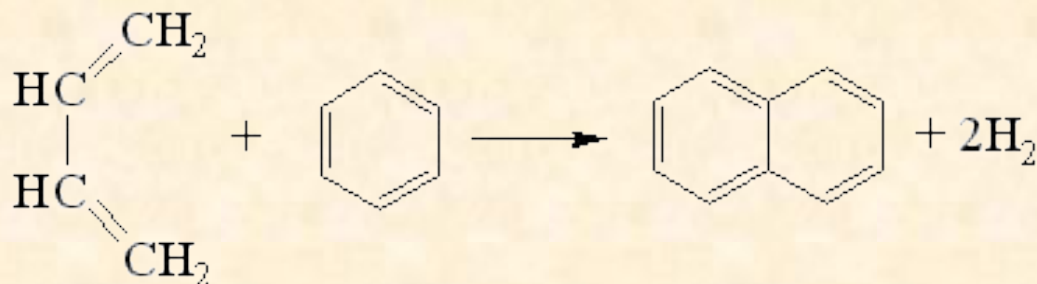
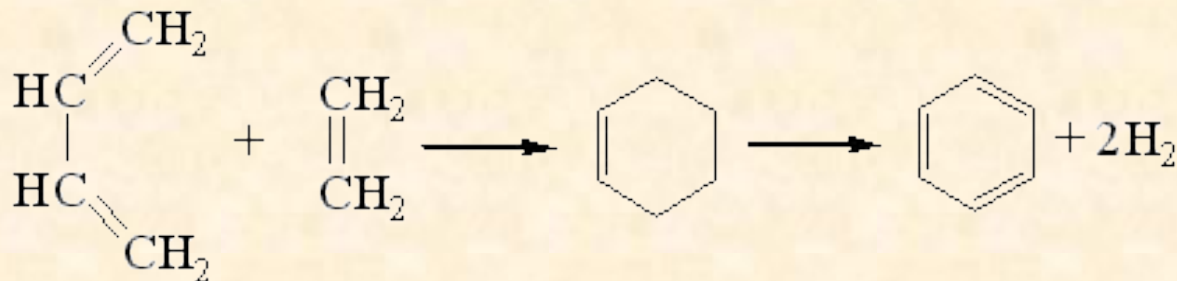
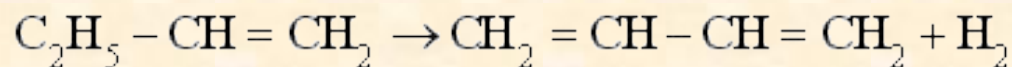
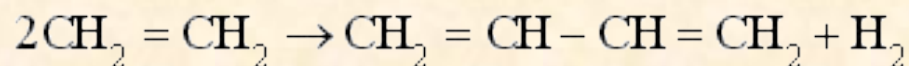
Энергия активации в процессах уплотнения ниже, чем в реакциях расщепления, поэтому *пиролиз на олефины* желательно вести при высокой температуре и малом времени контакта

Интервал

- 790-1120°C – является термодинамически возможным для получения этилена из этана
- 660-930°C – для получения этилена из пропана

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

В результате термической сополимеризации непредельных образуются циклоолефины, которые дегидрируются до ароматических углеводородов (процесс образования пироконденсата и смолы пиролиза)



ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Реакции пропекают *с увеличением объема* – предпочтительнее низкое давление в реакционной зоне (низкое парциальное давление продуктов)

Для уменьшения роли *реакций уплотнения* пиролиза – максимально низкое давление

Результаты пиролиза оцениваются по выходу целевого продукта (этилена или пропилена)

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

1 Сырьё

Любая углеводородная фракция

- Попутные газы нефтедобычи и технологические газы нефтепереработки
- Газовые бензины
- Прямогонные бензины
- Более тяжелые углеводородные фракции (керосин, дизельное топливо, вакуумный газойль и др. вплоть до остатков)

Наилучшее сырьё — углеводородные газы и легкие жидкие углеводороды (прямогонный бензин)

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

Наибольший выход газа может дать

- газообразное сырье – этан, пропан, н-бутан
- жидкое сырье – бензин парафинового основания

Ароматические углеводороды в сырье – снижают газообразование из-за высокой термической стабильности этих углеводородов

Би- и полициклические углеводороды тормозят образованию легких олефинов

Для каждого вида сырья – существует оптимальное сочетание

температуры и продолжительности пиролиза

Чем выше ММ сырья – тем менее жесткий процесс пиролиза, выше выход жидких углеводородов

Вид сырья определяется:

- Ресурсами
- Спросом на продукты

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

Основное сырье

- в США – этан.
- в России и Западной Европе – бензин

Также вовлекается в качестве сырья по миру:

Этан	50 %
Прямогонный бензин	10-15 %
Пропан	10-15 %
Бутаны	20 %
Газойли	10 %

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

2 Температура и продолжительность процесса (время пребывания сырья в змеевике печи)

Фактор жесткости

$$f = t\tau^{0,06}$$

t – температура, °C

τ – время _контакта, с

Пиролиз *жидкого сырья* для получения максимального выхода этилена – требует *более низких температур*

Температура (от вида сырья) – 600-900°C

Время пребывания – с 2 сек до 0,1-0,4 сек

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

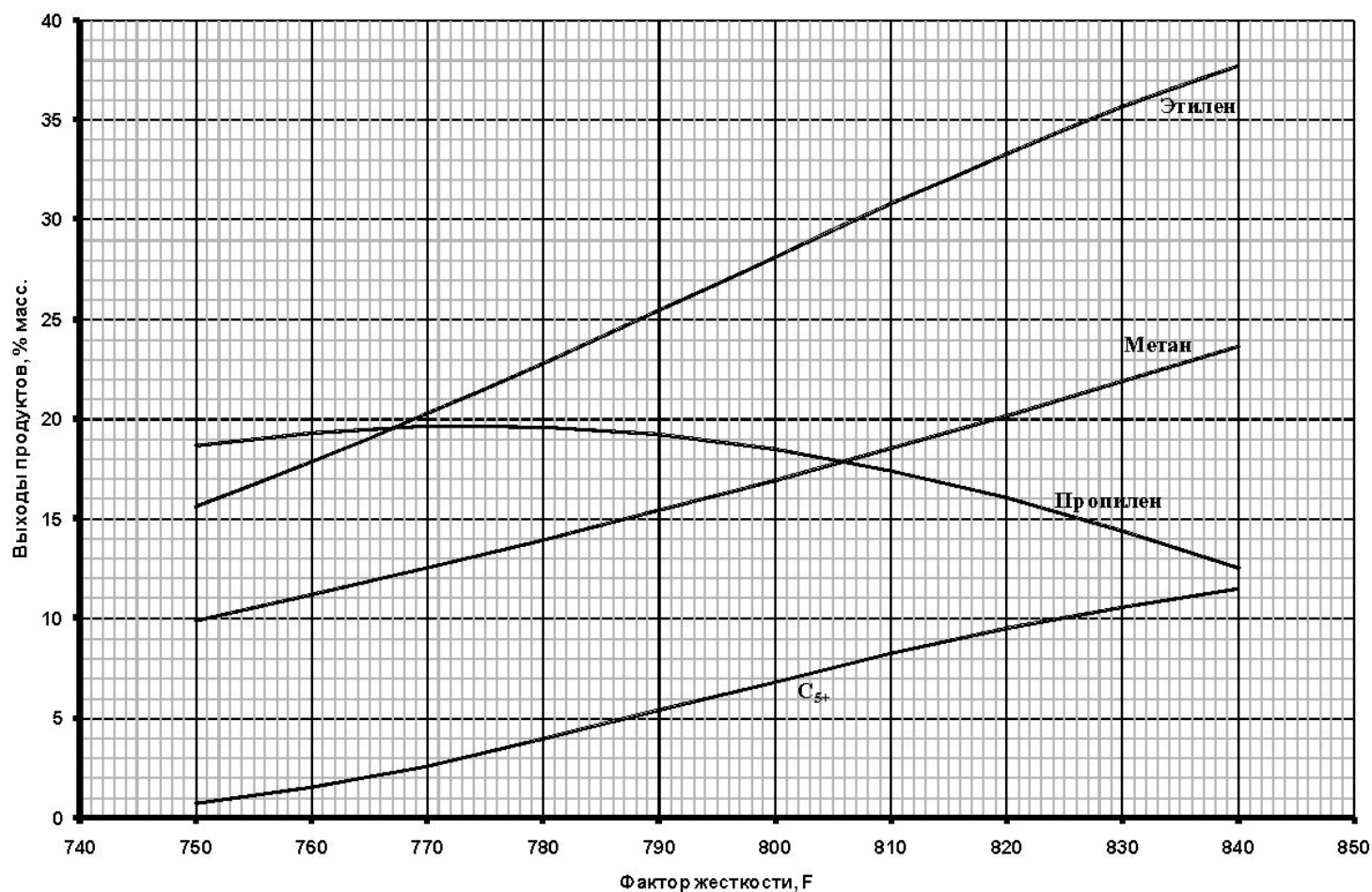
Выбор температуры определяется сырьем, целевым назначением, аппаратурным оформлением

Например: максимальный выход этилена из этана

Температура, оС	Время контакта, с
1000	0,01
900	0,08

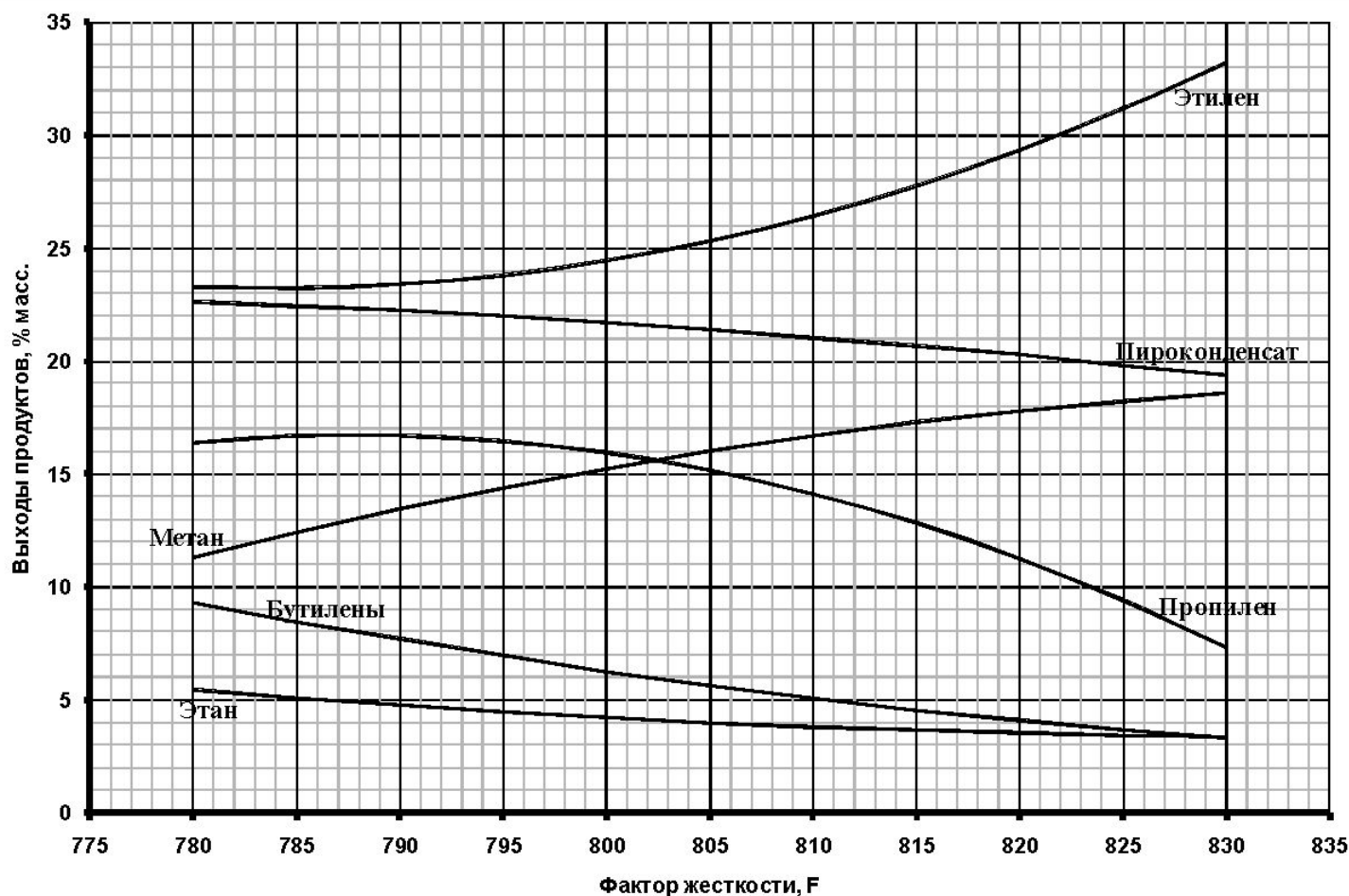
ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

Зависимость выхода метана, этилена, пропилена и углеводородов C_{5+} от фактора жесткости при пиролизе пропана



ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

Зависимость выхода этилена, пироконденсата, метана, пропилена, бутиленов и этана от фактора жесткости *при* пиролизе бензина



ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

3 Давление

Реакции распада лучше протекают в газовой фазе

Процесс с увеличением объема

Давление

- на выходе из печи - **0,1-0,25 МПа**
- на входе — *избыточное давление* для преодоления гидравлического сопротивления в трубах печи (**0,4-0,8 МПа**)

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

4 Водяной пар

- Для компенсации отрицательного влияния давления
- Турбулизатор потока
- Уменьшает парциальное давление углеводородов
- Для снижения реакций уплотнения

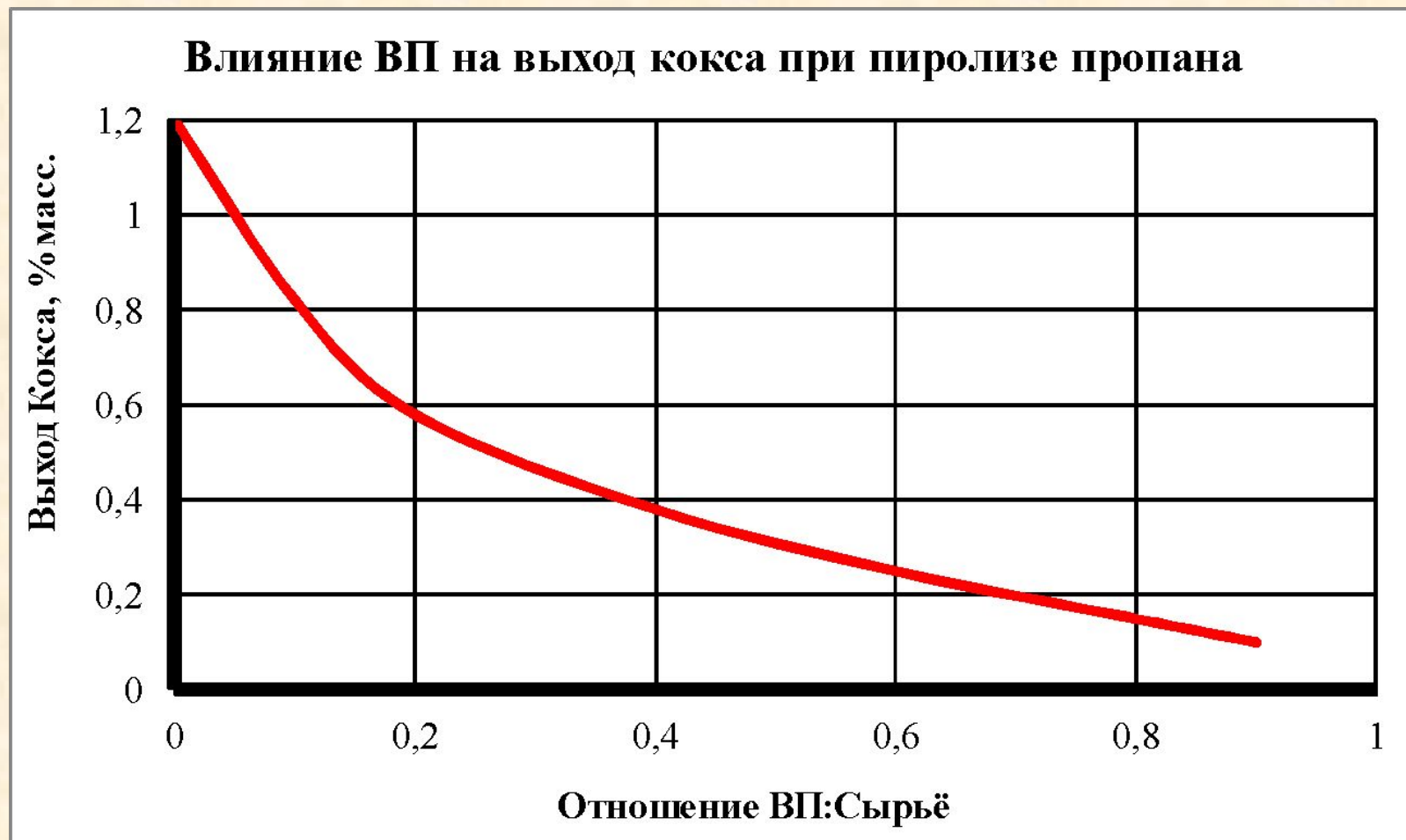
Соотношение пара к сырью - 0,3:1; 0,4:1; 0,5:1

С утяжелением сырья – расход пара возрастает

Пиролиз этана	10 % ВП на сырьё
Пиролиз бензина	50 % ВП на сырьё
Пиролиз тяжёлых фракций	до 200 % ВП на сырьё

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

4 Водяной пар



ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

Степень превращения сырья за один пропуск

Этан – 60%

Пропан – 92%

Н-бутан – 96%

РАЗНОВИДНОСТИ ПРОЦЕССА

- 1 Каталитический пиролиз**
- 2 Гидропиролиз**
- 2 Термоконтактный пиролиз**
- 3 Пиролиз в потоке газообразного теплоносителя**
- 4 Пиролиз в трубчатых печах**

ПИРОЛИЗ В ТРУБЧАТЫХ ПЕЧАХ

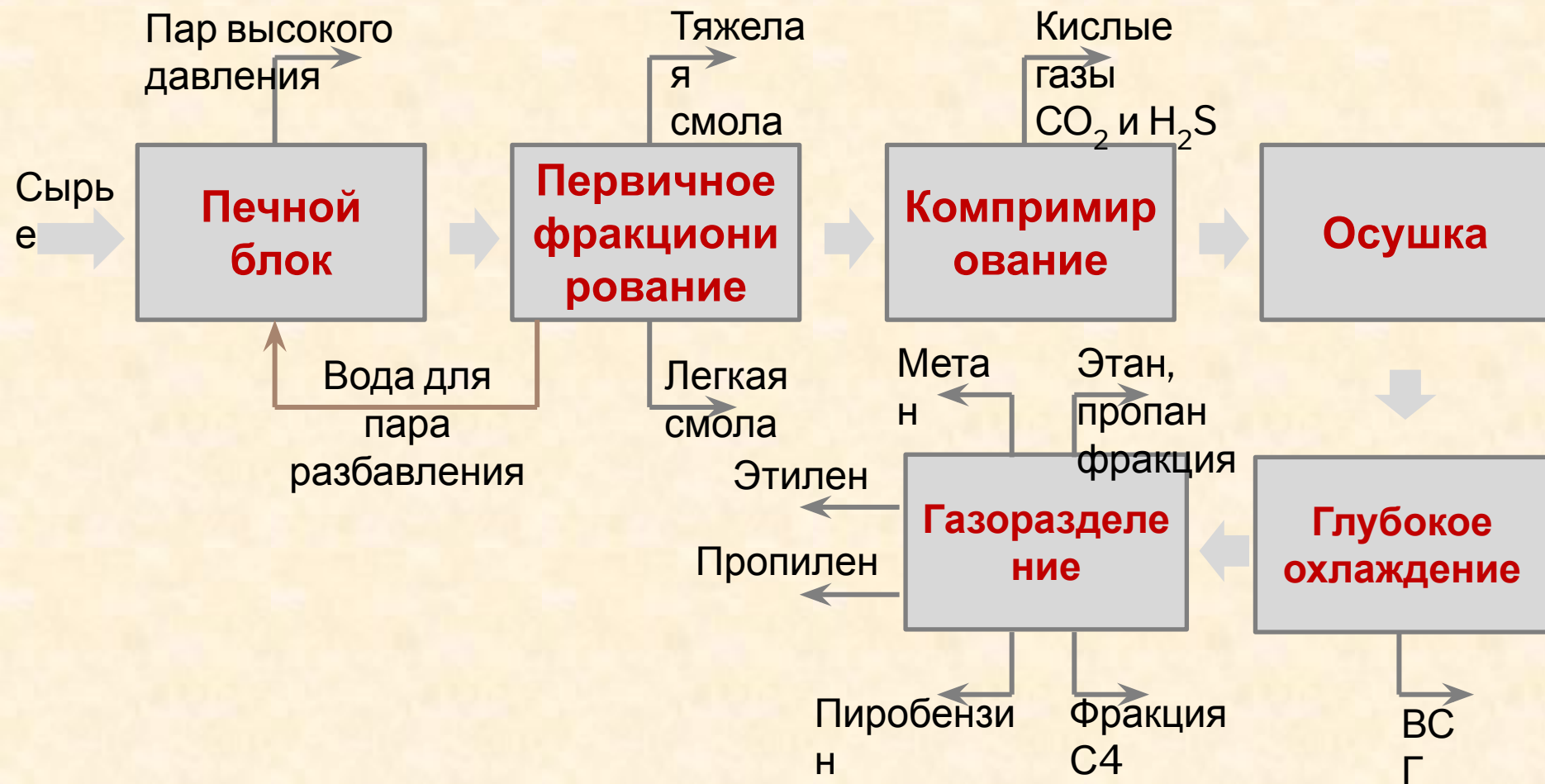
Основные трудности процесса

- Необходимость четкого регулирования *продолжительности реакции*
- *Отложение кокса и сажи* в реакционной зоне и при быстром охлаждении пирогаза (в закалочном аппарате)
- Необходимость применения *жароупорных материалов*
- *Ограничение пропускной способности установки* (большой удельный объем реакционной смеси, обусловлен высокой температурой, низким давлением и разбавлением сырья водяным паром)

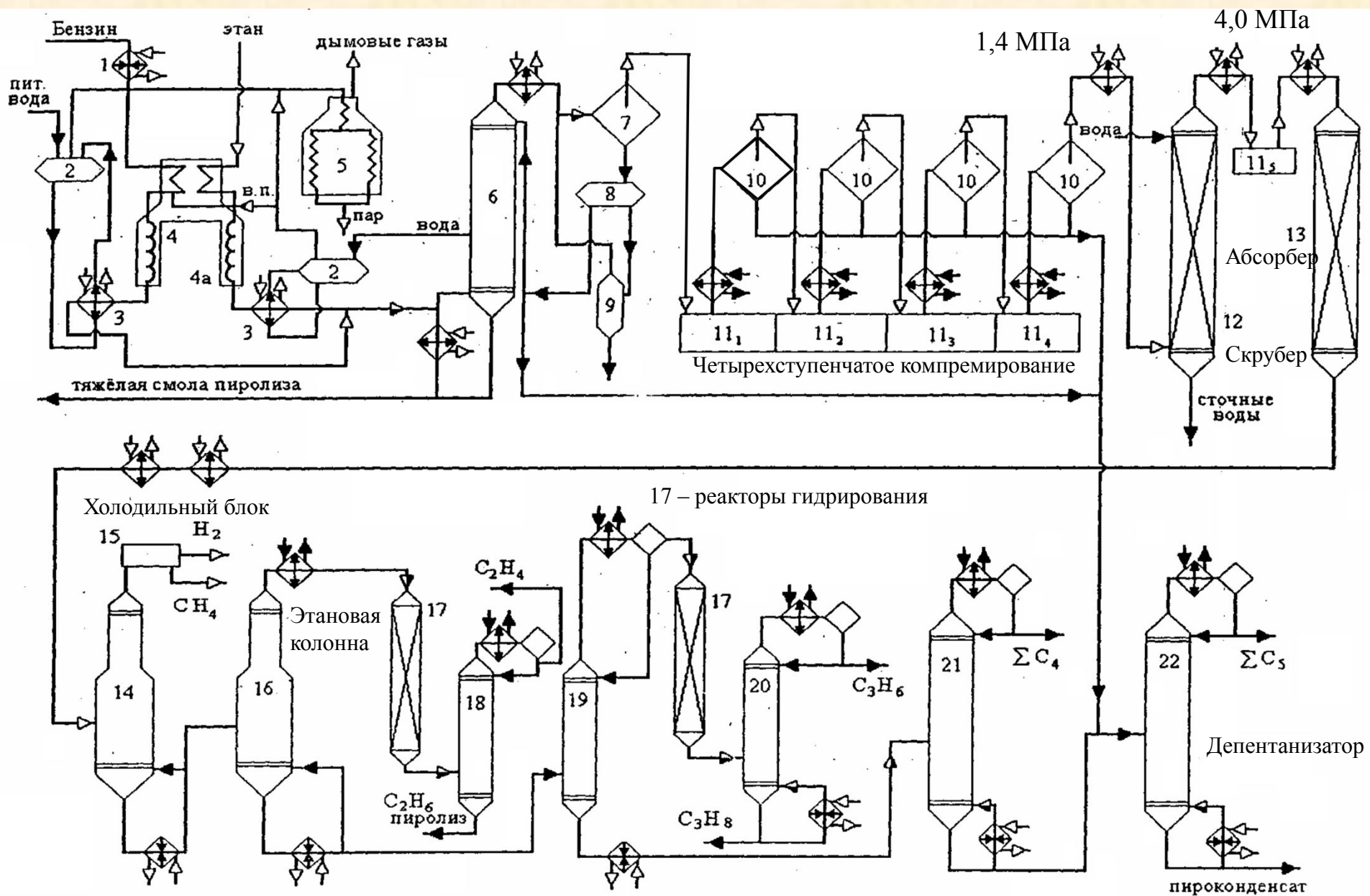
Требуется несколько печей пиролиза для увеличения производительности установки (8-10 шт.)

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ

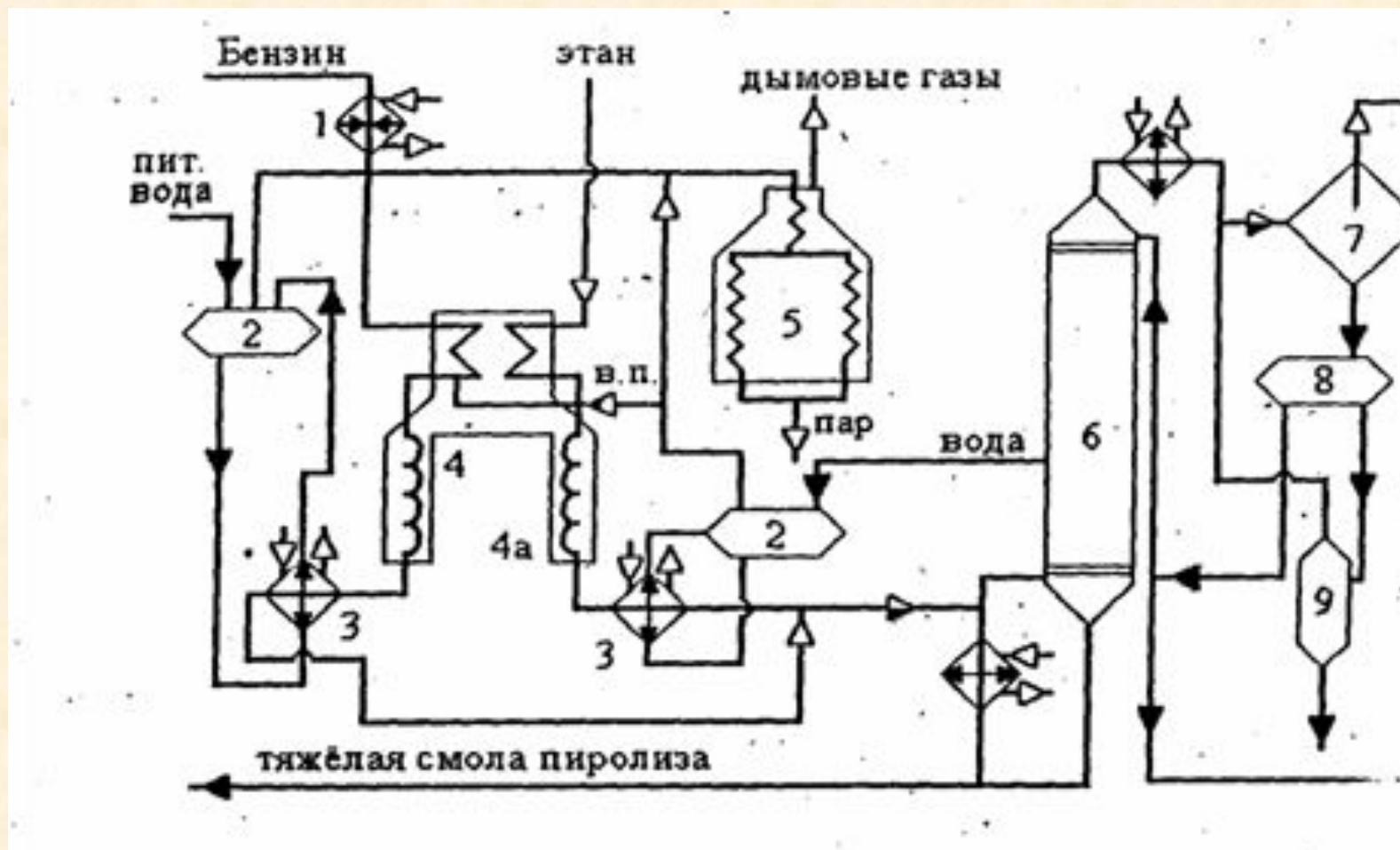
Пиролиз в трубчатых печах



ПИРОЛИЗ В ТРУБЧАТЫХ ПЕЧАХ



ПИРОЛИЗ В ТРУБЧАТЫХ ПЕЧАХ



КОНСТРУКЦИЯ ПЕЧЕЙ

Печь состоит из двух секций — радиантной и конвекционной.

Радиантная секция — горелки, пирозмеевики, обогреваемые радиацией, вытяжной вентилятор с шибером.

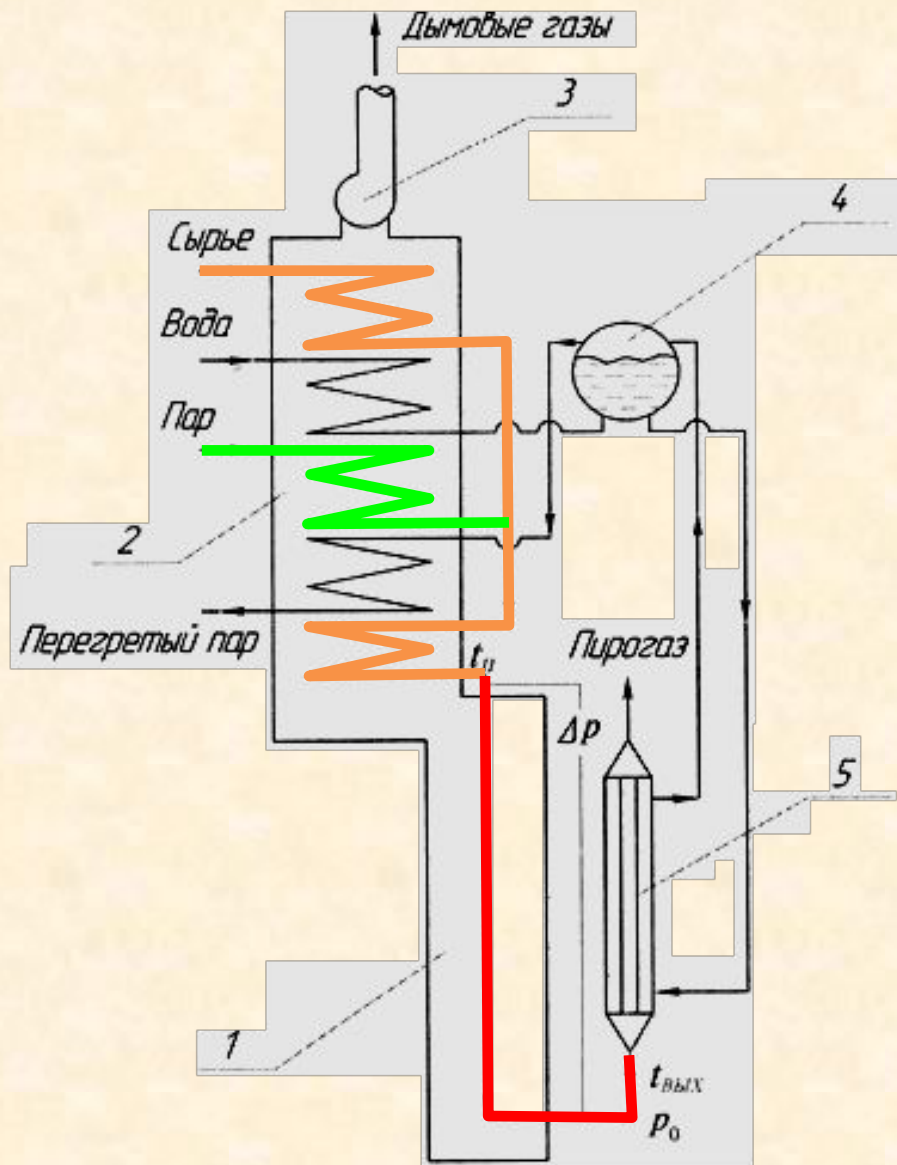
Конвекционная секция - нагрев сырья, водяного пара разбавления, нагрев котловой питательной воды, модуль перегрева насыщенного пара, вытяжной вентилятор с шибером.

Печи многопоточные (4-6 параллельных потока) — для увеличения поверхности

КПД использования тепла **91 — 93 %**.



ПИРОЛИЗ В ТРУБЧАТЫХ ПЕЧАХ



- 1 – радиантная зона;
- 2 – конвекционная зона;
- 3 – дымовая труба;
- 4 – паросепаратор;
- 5 – закально-испарительный аппарат (ЗИА).

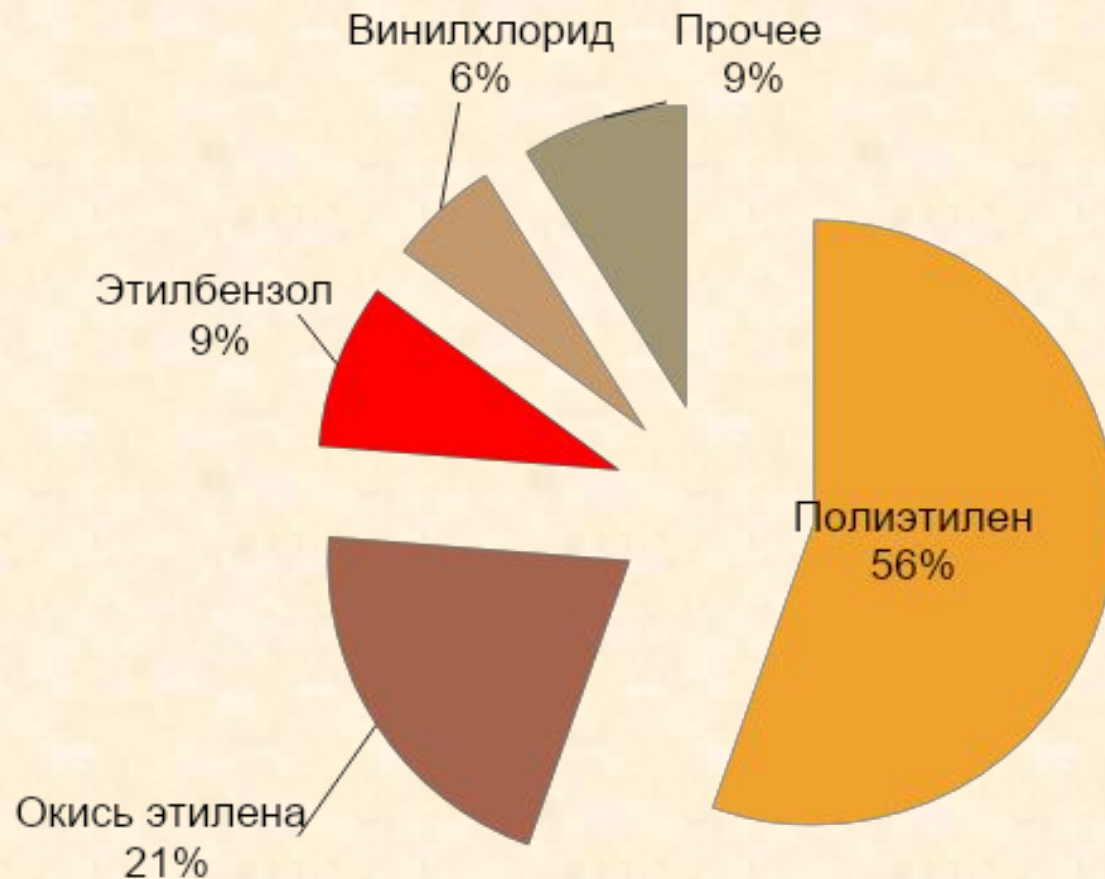
СЫРЬЕ ПРОЦЕССА И ВЫХОД ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА

Компоненты	Этан	Бутан	Прямогонный бензин	Атмосферный газойль
Водород	3,4	1,3	1,0	0,7
Метан	3,4	21,6	16,6	11,5
Ацетилен	0,2	0,4	0,4	0,3
Этилен	48,7	37,8	29,3	25,0
Этан	39,3	5,1	4,0	3,4
Пропилен	1,1	17,3	16,4	14,5
Дивинил	1,1	3,6	5,6	5,1
Бутены	0,2	1,5	4,4	3,9
Бензол	0,6	2,5	7,1	7,0
Тяжелая смола	0,1	0,6	5,2	9,1

ЖИДКИЕ ПРОДУКТЫ ПИРОЛИЗА

Фракция	Пределы кипения	Состав. Использование
C ₅	До 70оС	Изопрен, циклопентадиен – пестициды, пластификаторы, синтетический каучук
Бензольно-толуольная	70-130оС	Гидрируют, экстракция или адсорбция, ректификация для выделения бензола и толуола. Толуол – дегидроалкилирование - бензол
Пироконденсат (C ₈ -C ₉)	130-190оС	Ксилолы, этилбензол, стирол (до 40%) и др. – производство нефтеполимерных смол, компонент автобензинов.
Фракция C ₁₂ -C ₁₄	190-230оС	Нафталиновая фракция - нафталин
Тяжелая смола пиролиза	Более 190оС	ПЦА, САВ – производство сажи, технического углерода, высококачественного кокса, пеков, компонент котельного топлива

ОБЛАСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭТИЛЕНА



ОБЛАСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОПИЛЕНА



ОБЛАСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БУТИЛЕНОВ

Пластмас
сы

Спирты

Изопрен

МТБЭ

ОБЛАСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БУТАДИЕНА

АБС-
пластик

Эластомер
ы

ПРОЕКТЫ СТРОИТЕЛЬСТВА ПИРОЛИЗНЫХ МОЩНОСТЕЙ В РФ

Предприятие/название комплекса	Год ввода	Мощность по этилену, тыс. т/год
ООО «Тобольск-Полимер»	2013	500 по пропилену
ОАО «Газпром нефтехим Салават»	2016	700
Саянский ГХК	2016	610
Каспийский ГХК	2016	600
ООО «Тобольск-Нефтехим»	2017	1200
Балтийский НХК, Ленинградская область	2018-2019	3050
ОАО «Нижнекамскнефтехим»	2020	1000
Всего	2010-2020	7660