

***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 углеводородов с C_{10} и более, а также бензина, газолена и газа

Каталитический риформинг

- Температура – $430-520^{\circ}C$
- Цель – получение высокооктанового бензина и фракции

ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Гидроочистка

- При
иницировании
соединения
содержащих
кислород
сера, азот,
фосфор и др.

Гидрокрекинг

- ГК
остаточной
сырья
высокого
давления
и температуры
процесса
переработки

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ

Производства МТБЭ

Алкилирование изобутана
олефинами

Олигомеризация олефинов

Изомеризация нормальных
парафинов

КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Классификация по назначению

- ❖ **Н**аправленные на углубление переработки нефти
- ❖ **Н**аправленные на облагораживание нефтепродуктов для повышения их качества
- ❖ **Н**аправленные на получение специальных продуктов или сырья нефтехимии

ГЛУБИНА ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

$$\text{ГПН} = \sum \text{светлых}$$

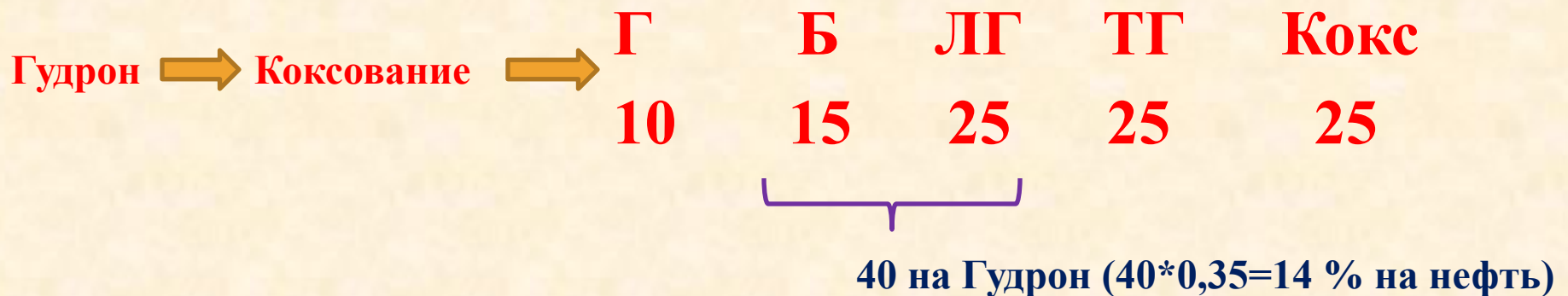
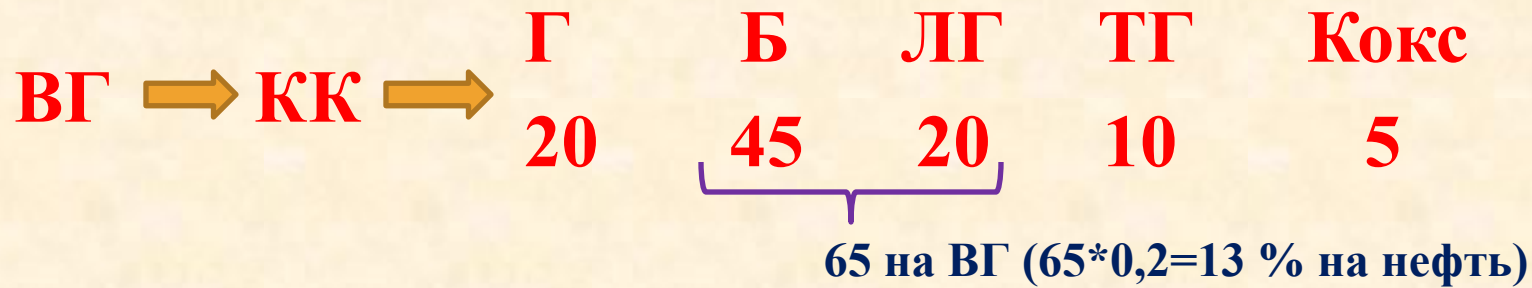
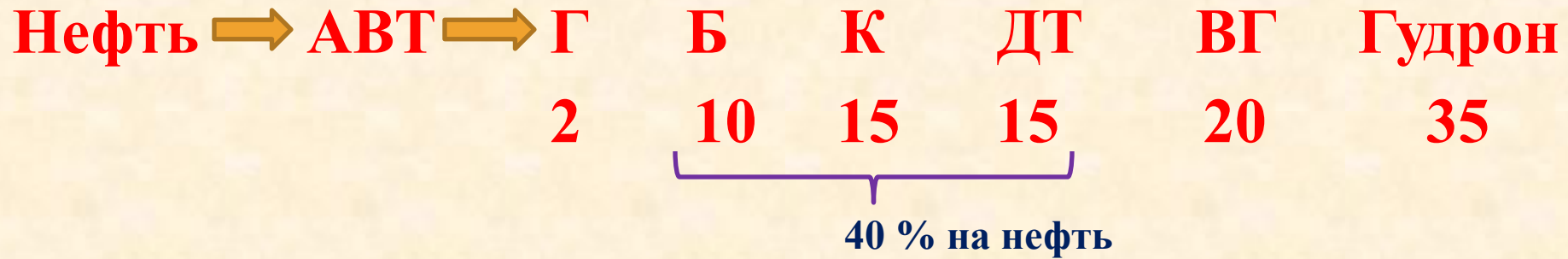
$$\text{ГПН} = \frac{G_{\text{н}} - G_{\text{кт}} - G_{\text{пг}} - G_{\text{п}}}{G_{\text{н}}} * 100 \%$$

- $G_{\text{н}}$ – объем переработки нефти
- $G_{\text{кт}}$ – выработка котельного топлива
- $G_{\text{пг}}$ – выработка газа
- $G_{\text{п}}$ – 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
Т-?, Р-?, С-?, 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_{ϕ} 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

$$\chi_p = 1$$

Для обратимых процессов

$$\chi_p < 1$$

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ

Фактический выход – отношение фактически полученного продукта G_{ϕ} 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»
$$x_c = 1 - \frac{G_{nc}}{G_c}$$

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 (K)

Коэффициент загрузки – отношение общей загрузки реактора к количеству свежего сырья (K₁)

$$K_1 = K + 1$$

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

УВЕЛИЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СОПРИКОСНОВЕНИЯ (КОНТАКТА) ФАЗ

Для твердой
фазы

Для
Т-Ж и Т-Г

Для
Г-Ж и Ж-Ж

- Разбрызгивание жидкости в потоке
- Газообразной фазы
- Аэрозоль, (окисление)
- Кипящая жидкость

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ

Отрицательный — для осуществления процесса необходимо затрачивать некоторое количество теплоты

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

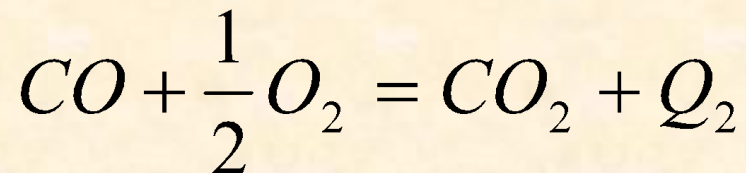
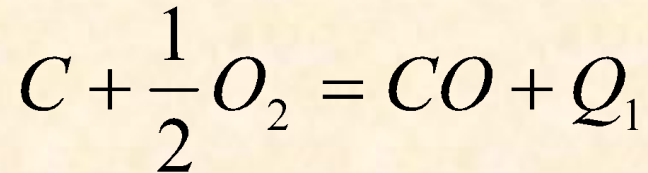
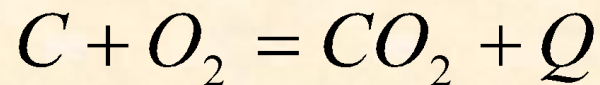
$$\Delta H_{\text{хр}} = \sum \Delta H_{\text{обр. прод}} - \sum \Delta H_{\text{обр. исх. реагентов}}$$

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

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