

# 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.**

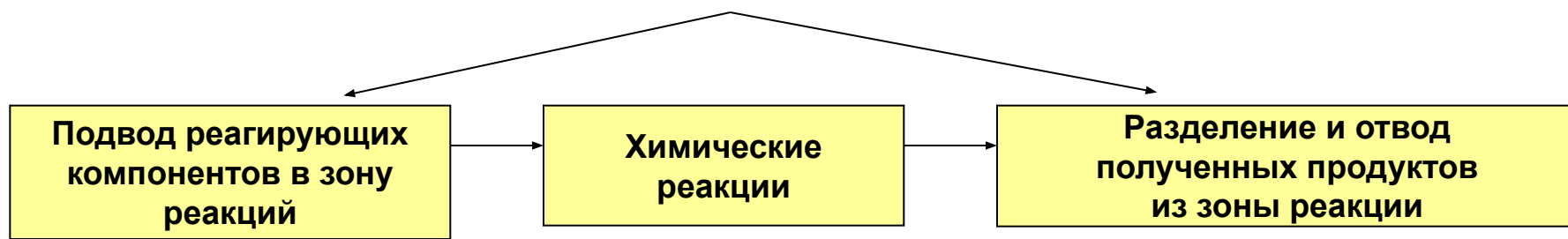
- **Физико-химическая технология переработки нефти – это технология, которая рассматривает наряду с физическими процессами (тепло- и массообмена, сорбции и т.д.) химические процессы (расщепление, конденсация, замещение и т.д.) и регулирует получение углеводородных продуктов требуемого состава и качества**
- **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.

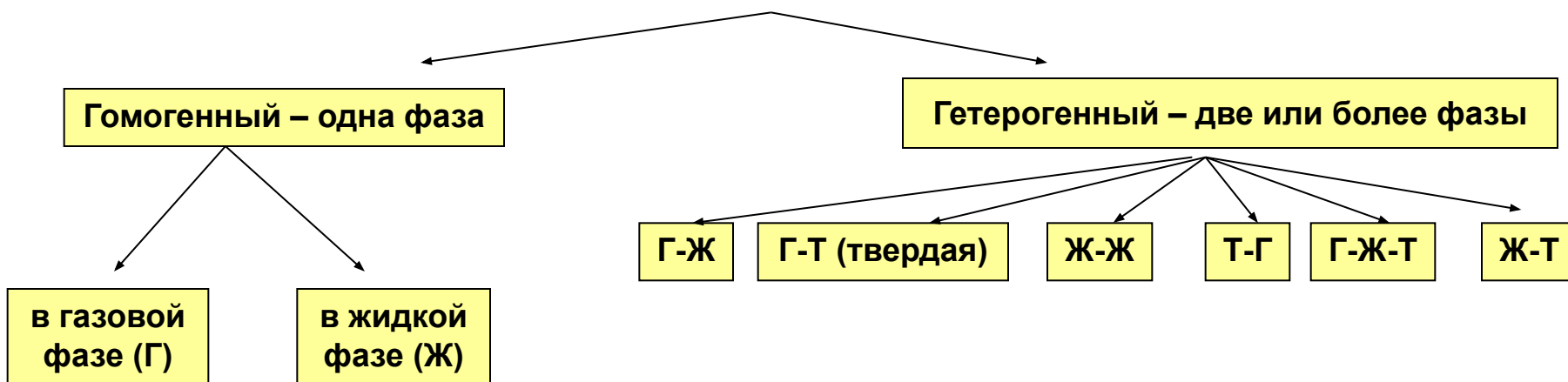
### Теоретические основы

- все процессы переработки делятся на физико-химические и химические

#### Физико-химический процесс

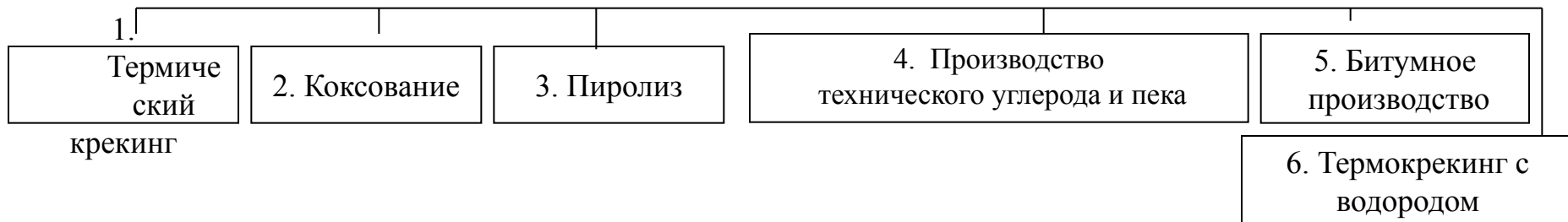


#### технологический процесс по агрегатному состоянию

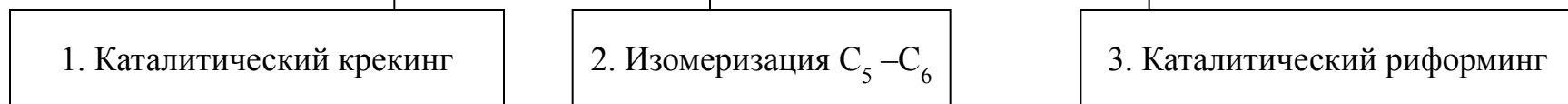


### 3. Классификация физико-химических процессов переработки углеводородного сырья

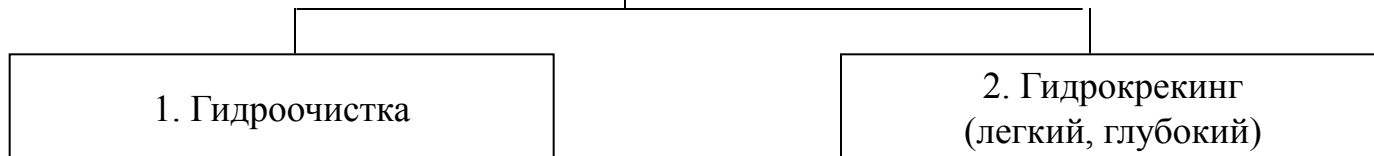
#### I. Термические процессы

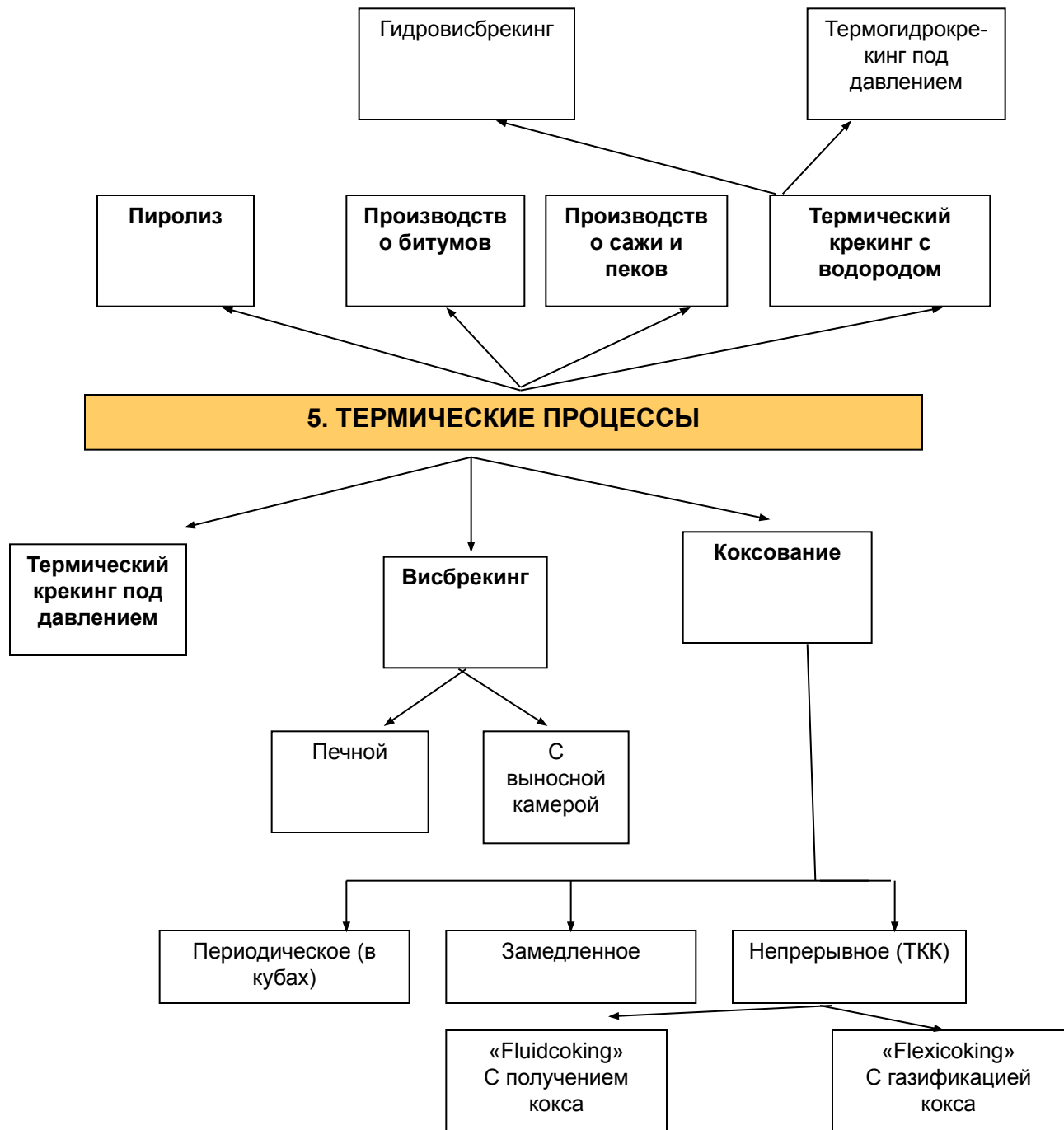


#### II. Термокаталитические процессы



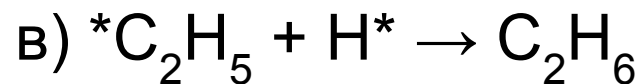
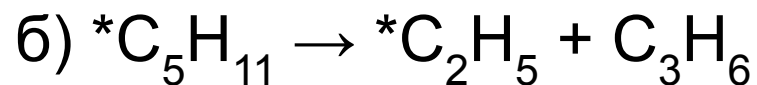
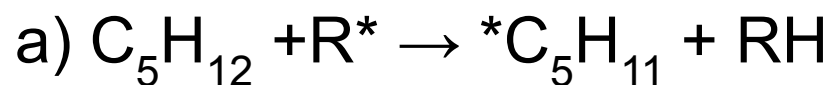
#### III. Термогидрокаталитические процессы



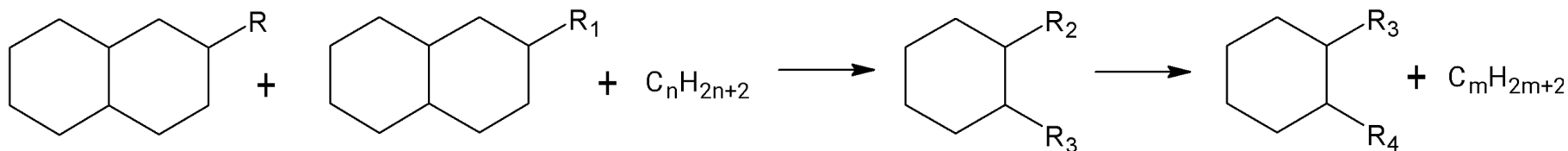


## 4. Термические процессы. Химизм и механизм термических превращений

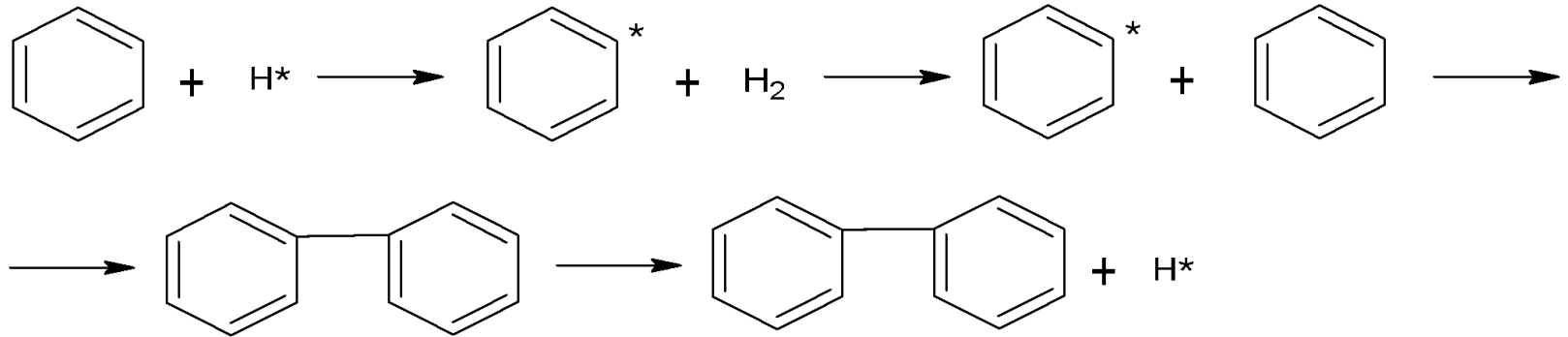
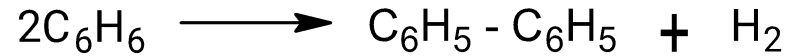
### 1. Парафины. Распад по цепному механизму.



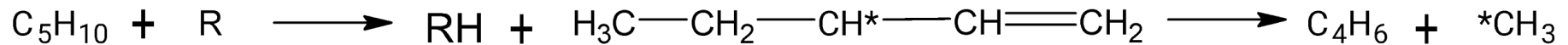
### 2. Нафтены. Распад по молекулярному механизму.



### 3. Ароматические углеводороды.

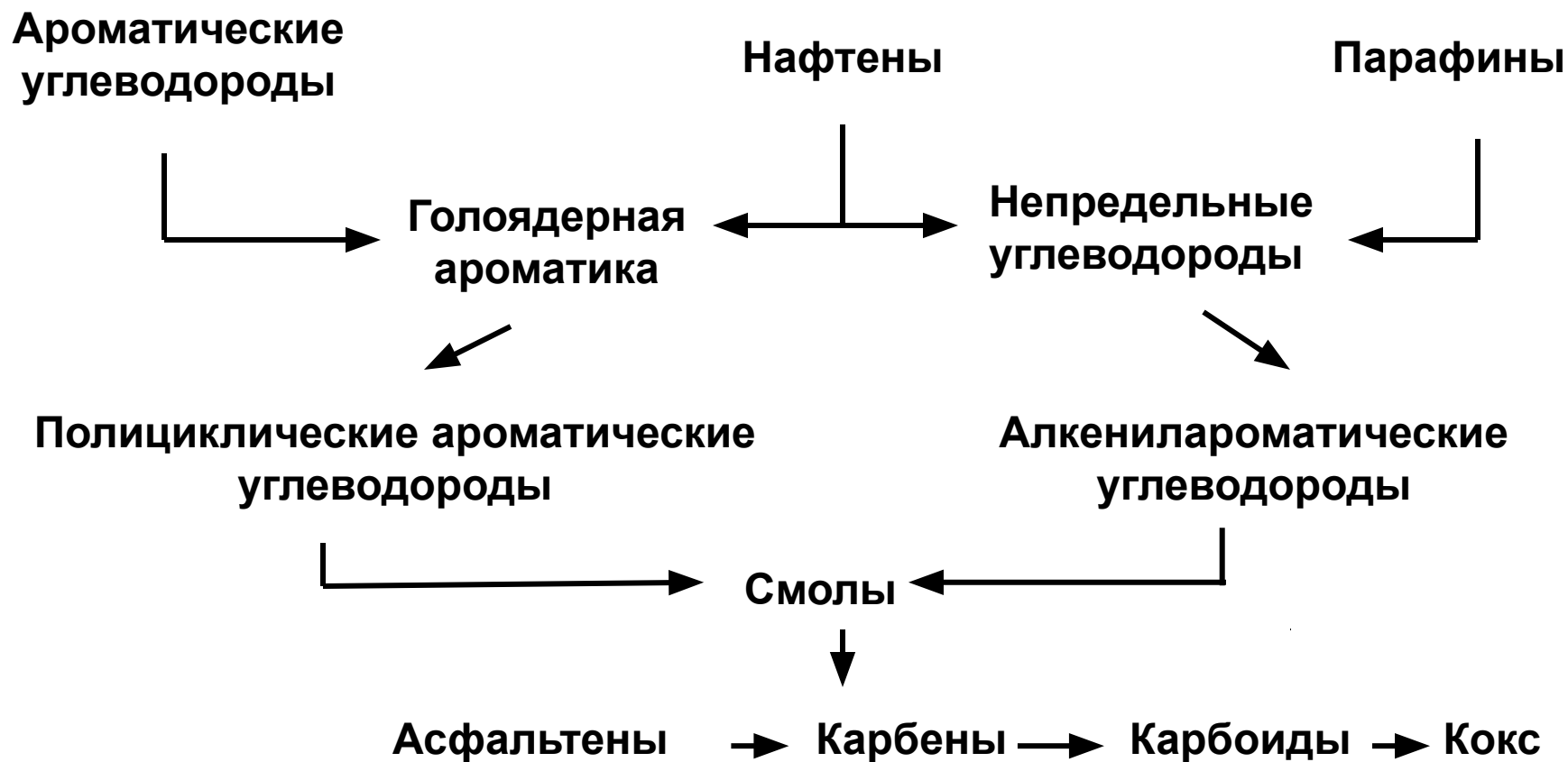


### 4. Непредельные углеводороды. Распад по цепному механизму.





# 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

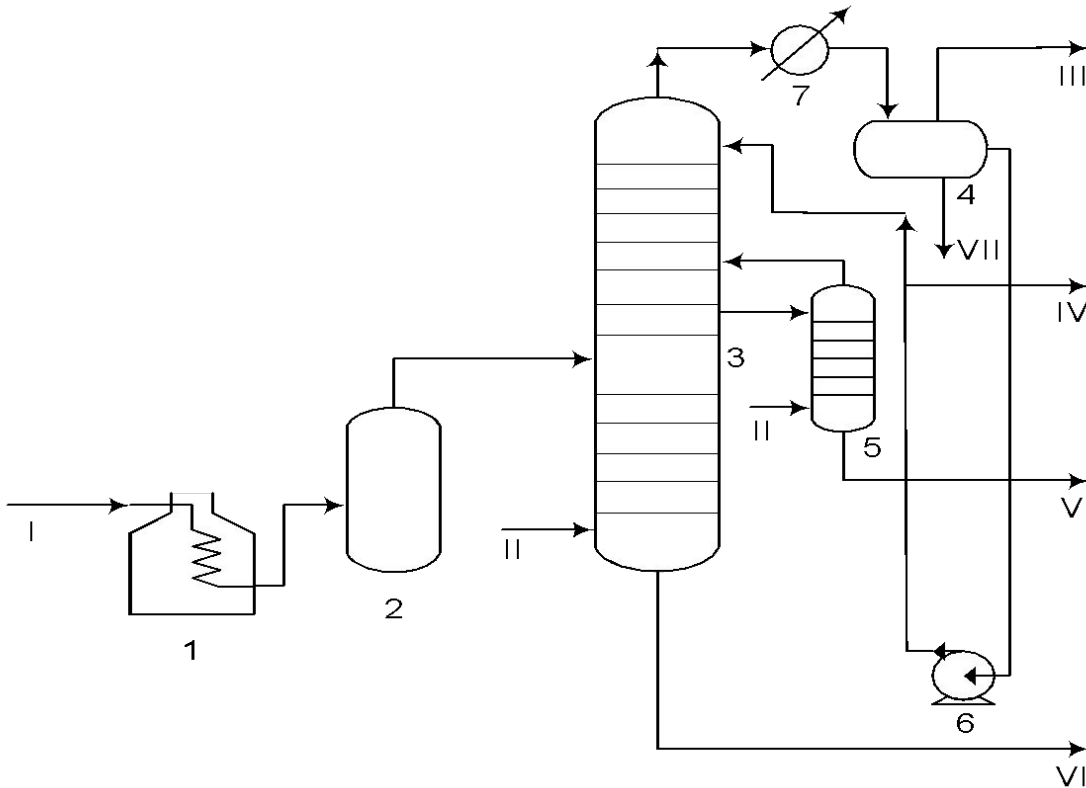
|                    |               |
|--------------------|---------------|
| Температура в печи | 490 - 530 °С  |
| Давление           | 5,0 – 6,0 МПа |

| 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 <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>  | 1,4   |
| Бензин (C <sub>7</sub> - 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.**

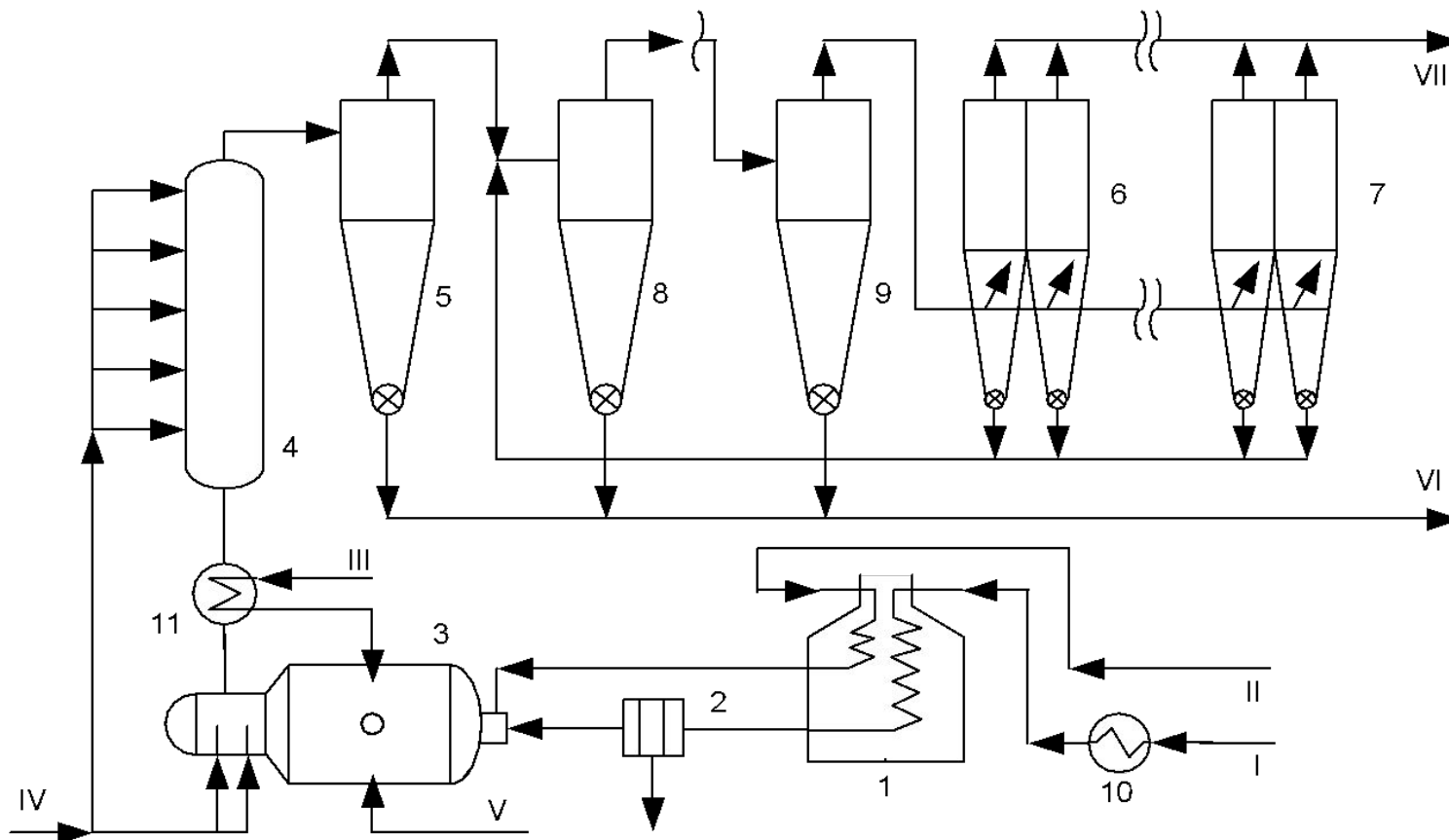
**Целевой продукт – пек**

**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;

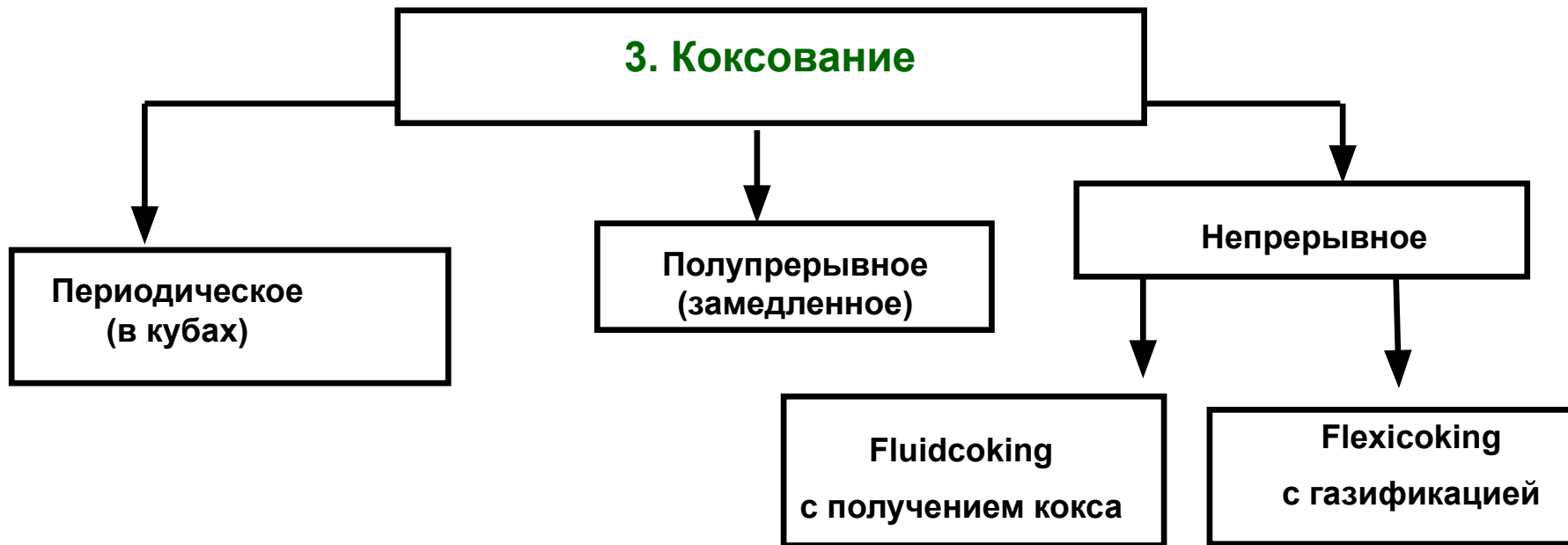
I – Сырье; II – Воздух высокого давления; III – Воздух низкого давления; IV – Вода; V – Топливо; VI – Технический углерод; VII – Отходящие газы

# 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 <sub>4</sub>          | 0,4   |
| CO <sub>2</sub>          | 4,9   |
| CO                       | 8,4   |
| H <sub>2</sub>           | 1,7   |
| N <sub>2</sub>           | 60,7  |
| Всего                    | 100,0 |

Выход ТУ на сырье составляет 60% масс.

# 11. Коксование. Классификация.



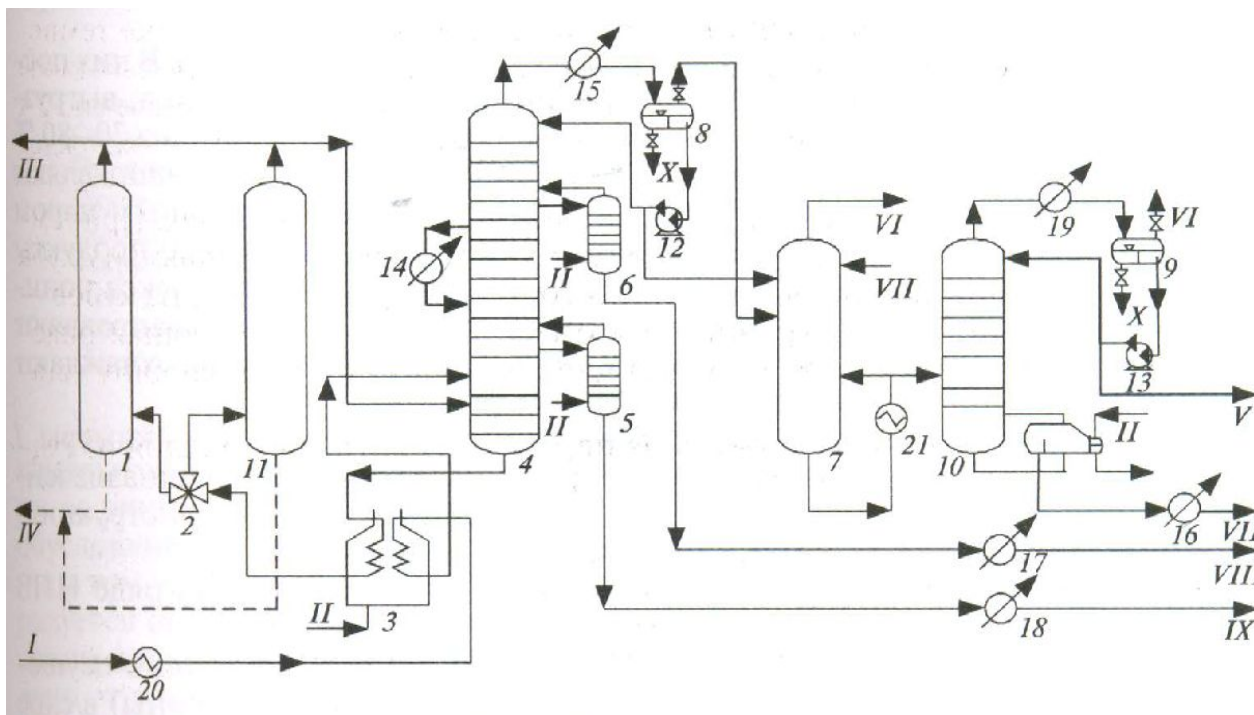
# 11 а. Параметры и материальный баланс процесса периодического коксования

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:**

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

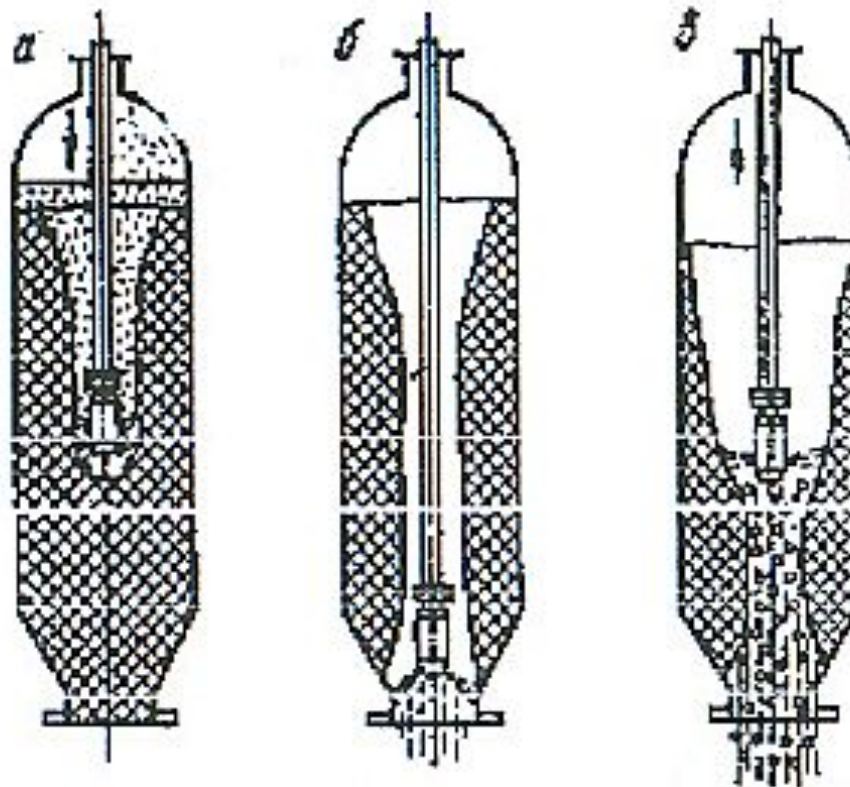
## **Давление, кгс/см<sup>2</sup>:**

|  |                  |
|--|------------------|
| <b>- в коксовых камерах</b>              | <b>1,7 – 6,1</b> |
| <b>- воды, подаваемой на резку кокса</b> | <b>150</b>       |

# 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

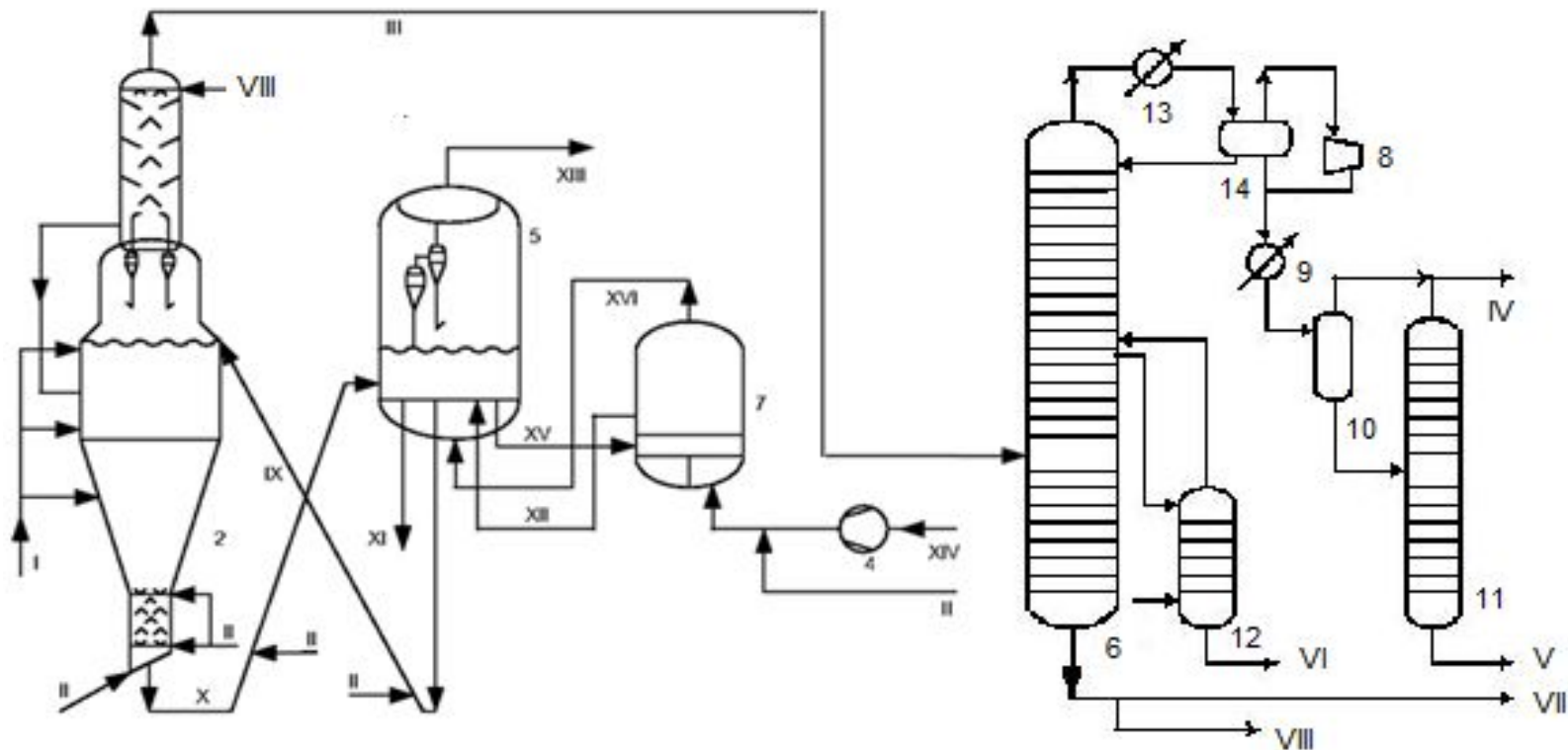


а – высверливание скважины; б – образование скважины; в – резка кокса



# 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

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

# 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 $C_5 - 182\text{ }^\circ\text{C}$          | 16,9  |
| легкий газойль $182 - 343\text{ }^\circ\text{C}$  | 15,0  |
| тяжелый газойль $343 - 524\text{ }^\circ\text{C}$ | 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.

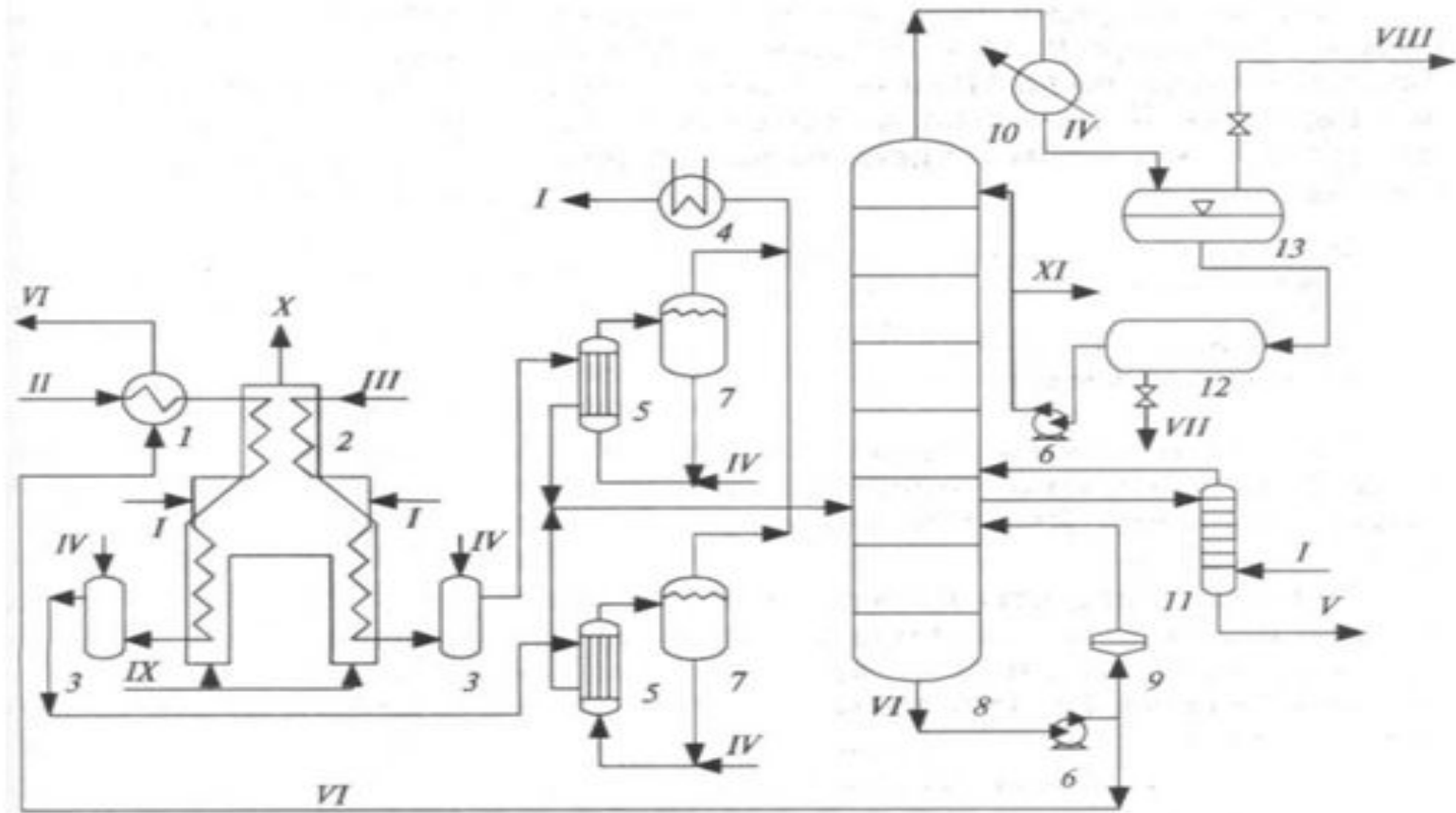
• Основные факторы процесса

температура  $t$ , 840 - 870°C

длительность реакции

0,2 – 0,4 сек.

# Схема установки пиролиза

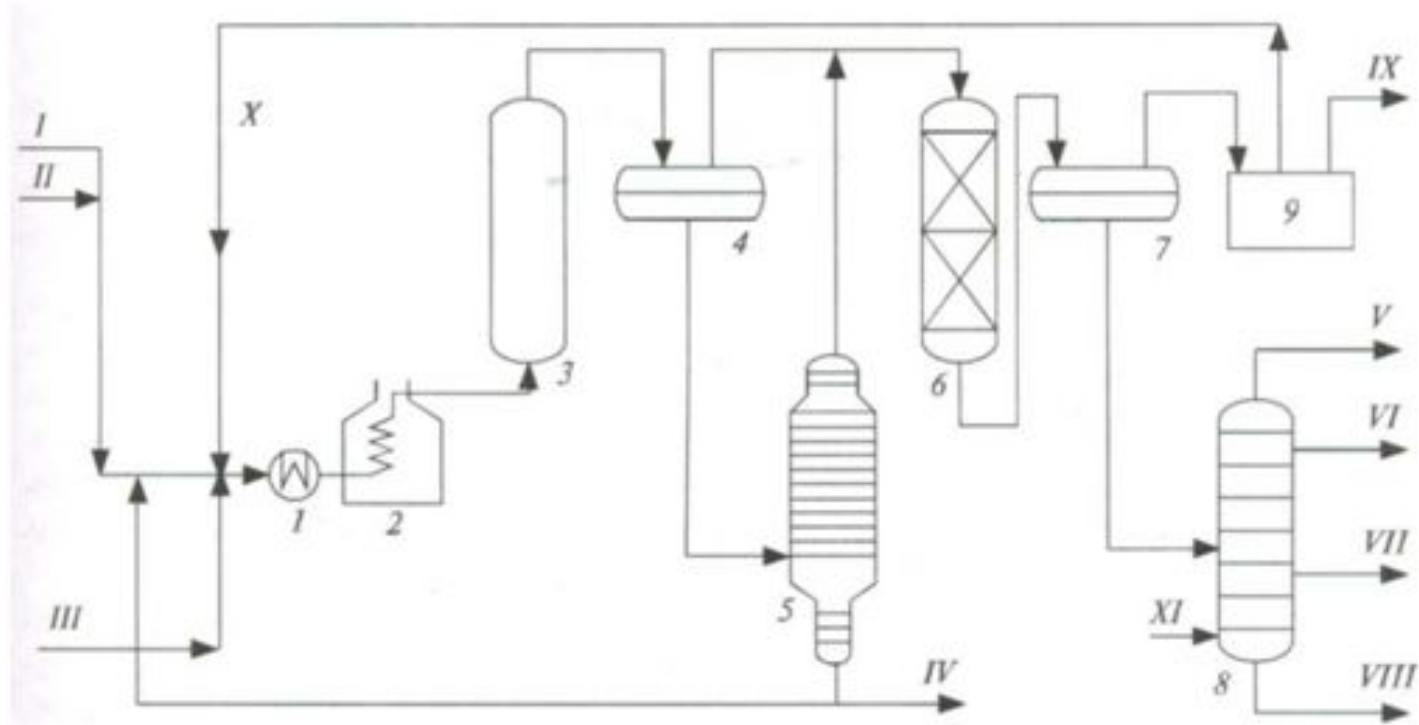


1 – паровой подогреватель; 2 – печь; 3 – закалочный аппарат; 4 – пароперегреватель; 5 – котел-утилизатор; 6 – насос; 7 – паросборник; 8 – ректификационная колонна; 9 – фильтр; 10 – холодильник-конденсатор; 11 – отпарная колонна; 12 – отстойник; 13 – емкость;  
I – водяной пар; II – сырье; III – углеводородный 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 $\rho_4^{20}$                                  | —                      | —      | —               | 0,713                 | 0,832          | 0,870             |
| Пределы выкипания, °С                                    | —                      | —      | —               | 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 <sub>5</sub> –204 °С)                          | 1,7                    | 5,0    | 10,3            | 22,0                  | 20,6           | 16,9              |
| Тяжелая смола (> 204 °С)                                 | —                      | —      | —               | 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 ( $> 520\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); V – газ  $\text{C}_1 - \text{C}_4$ ;  
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 <sub>2</sub> S                | 3,1   |
| C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub> | 9,2   |
| Бензин C <sub>5</sub> – 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

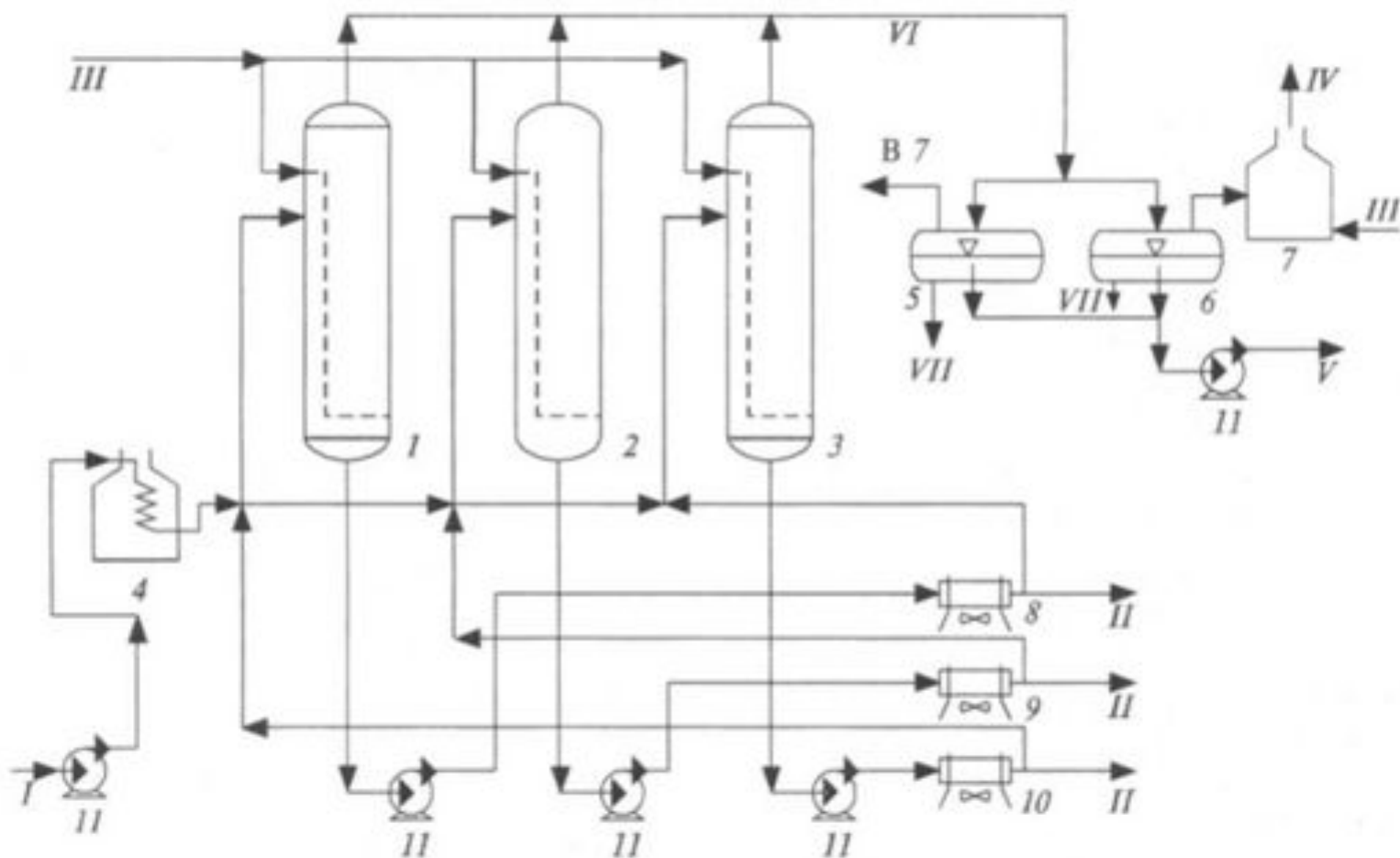
- Битум получают по трем технологиям: окисление ( 90% всех битумов), вакуумная перегонка тяжелых высокосмолистых нефтей, компаундирование.
- При окислении:

**T – 200 – 280 °C**

**Расход воздуха - 4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> 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 |