



КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. АЛЬ-ФАРАБИ

Факультет химии и химической технологии

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Василина Гулзира Кажмуратовна

кандидат химических наук,

Старший преподаватель кафедры физической химии, катализа и нефтехимии

Лекция 2

**Термические процессы переработки нефти, виды и назначение,
Термодинамика термических процессов**

План лекции

-  Теоретические основы термических процессов нефтепереработки
-  Основы химизма термических процессов
-  Основные факторы термических процессов
-  Основы механизма термических процессов

Теоретические основы термических процессов нефтепереработки

-  Термический крекинг
-  Коксование
-  Пиролиз
-  Процесс получения технического углерода (сажи)
-  Процесс получения нефтяных пеков
-  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

- под давлением 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:

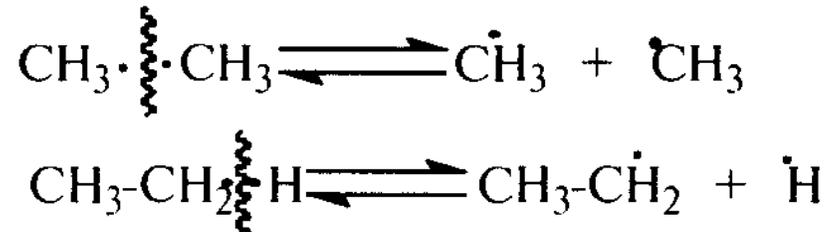
- Повышение температуры способствует эндотермическим реакциям и продуктообразованию
- Повышение температуры в экзотермических реакциях – обратным реакциям
- Рост давления – способствует протеканию реакций с уменьшением давления (конденсация, синтез, коксообразование)
- Низкие давления – ускоряют реакции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

Основы химизма термических процессов

Распад связи идет с переходом электронов двухэлектронной связи

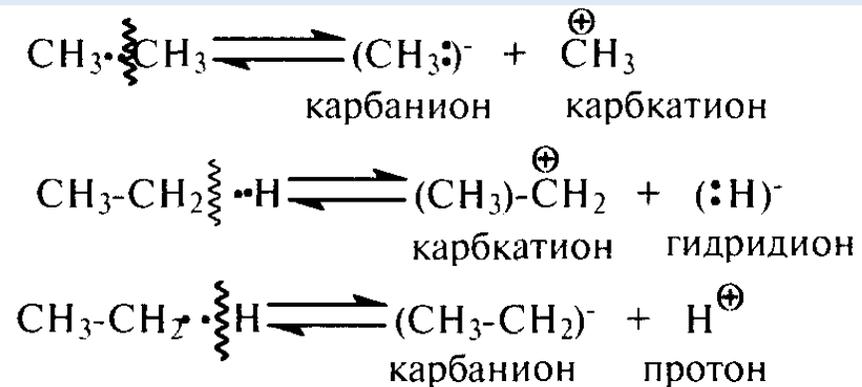
1. на орбитали разных атомов

гомолитический распад



2. или на орбитали одного из атомов

гетеролитический распад



Свойства радикалов

- 1) Распад углеводородов на радикалы происходит по самой слабой связи;
- 2) Во всех углеводородах связи C-H обладают большей энергией, чем связи C-C;
- 3) Энергия, затрачиваемая на отрыв водорода, возрастает в ряду:

$$E_{C_{\text{трет}}-H} < E_{C_{\text{втор}}-H} < E_{C_{\text{перв}}-H}$$

- 4) Энергия связи C-H у первого атома углерода в цепи выше, чем у второго атома углерода и понижается от края к середине цепи;
- 5) Энергия связи C-C в углеводородной цепи уменьшается от края к середине;

С	-	С	-	С	-	С	-	С	-	С	-	С	-	С
		335		322		314		310		314		322		335
														кДж/моль

- 6) Двойная связь сильнее, чем одинарная, но не в два раза. Связь, находящаяся в β-положении от двойной сильно ослаблена, а α-связь усилена;
- 7) Прочность связи C-H в циклоалкановых (нафтеновых) кольцах такая же, как связь C_{втор}-H в алканах;
- 8) В молекулах аренов связи C_{ар}-H и C_{ар}-C прочнее, чем C-H и C-C в алканах;
- 9) Энергия распада по C-H связям во всех молекулах углеводородов больше энергии распада по C-C связям ≈ 50 кДж/моль;
- 10) Связи между первичными атомами углерода всегда прочнее, чем C-C-связи в комбинациях с первичным, вторичным или третичным атомами углерода:

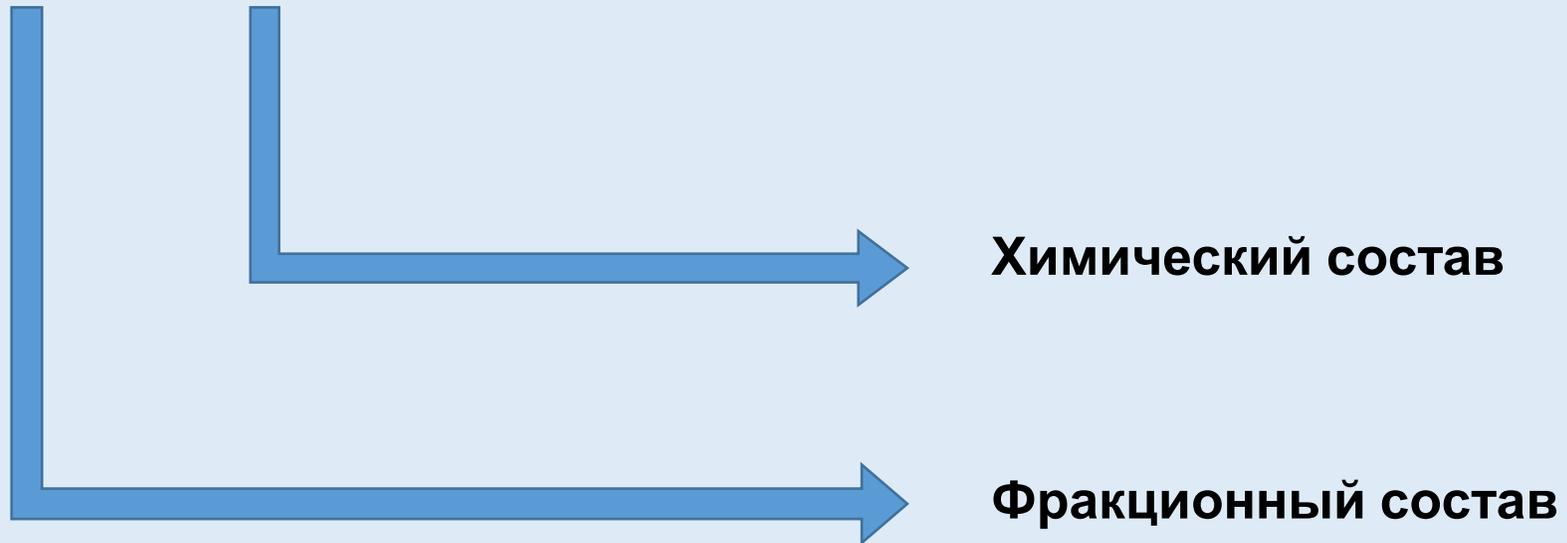
$$E_{C-C} > E_{C-C_{\text{втор}}} > E_{C-C_{\text{трет}}} > E_{C_{\text{втор}}-C_{\text{втор}}} > E_{C_{\text{втор}}-C_{\text{трет}}} > E_{C_{\text{трет}}-C_{\text{трет}}}$$

Превращение углеводородов при термолизе



Основные факторы термических процессов

Качество сырья



Основные факторы термических процессов (качество сырья)

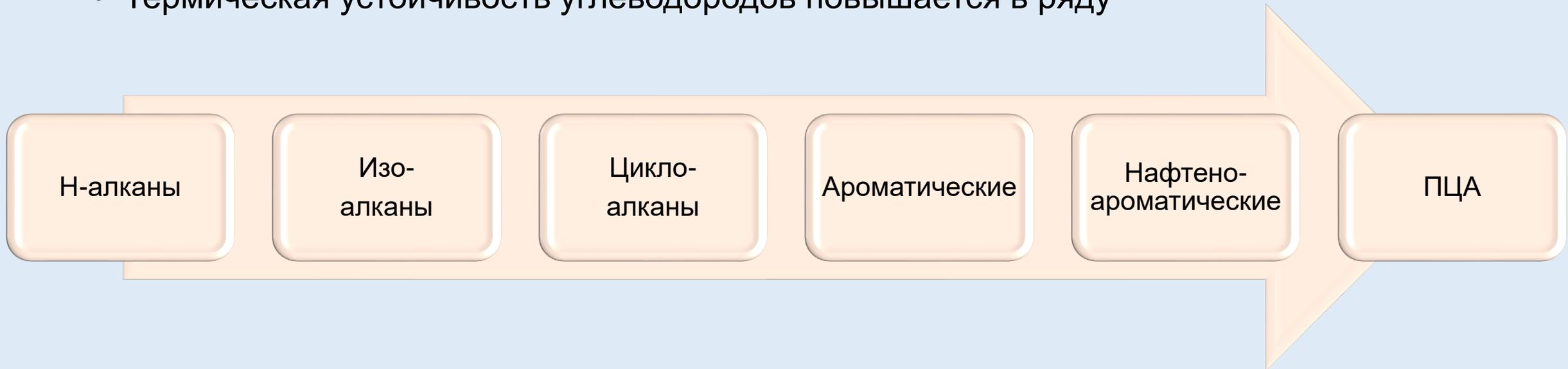
Химический состав сырья

Представлен следующими классами углеводородов.



Основные факторы термических процессов (качество сырья)

- Термическая устойчивость углеводородов повышается в ряду



Основные факторы термических процессов (качество сырья)

Сырье парафинистого основания

- Наименее стабильное
- Снижают устойчивость сырья
- Способствуют выпадению асфальтенов и их осаждению
- Приводит к коксообразованию на стенках аппаратов
- Пригодно в процессах разложения и получения газа пиролиза, бензиновых и газойлевых фракций

Сырье ароматического основания

- Более устойчивое
- Повышает термостабильность сырья
- Пригодно для процессов коксообразования

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.

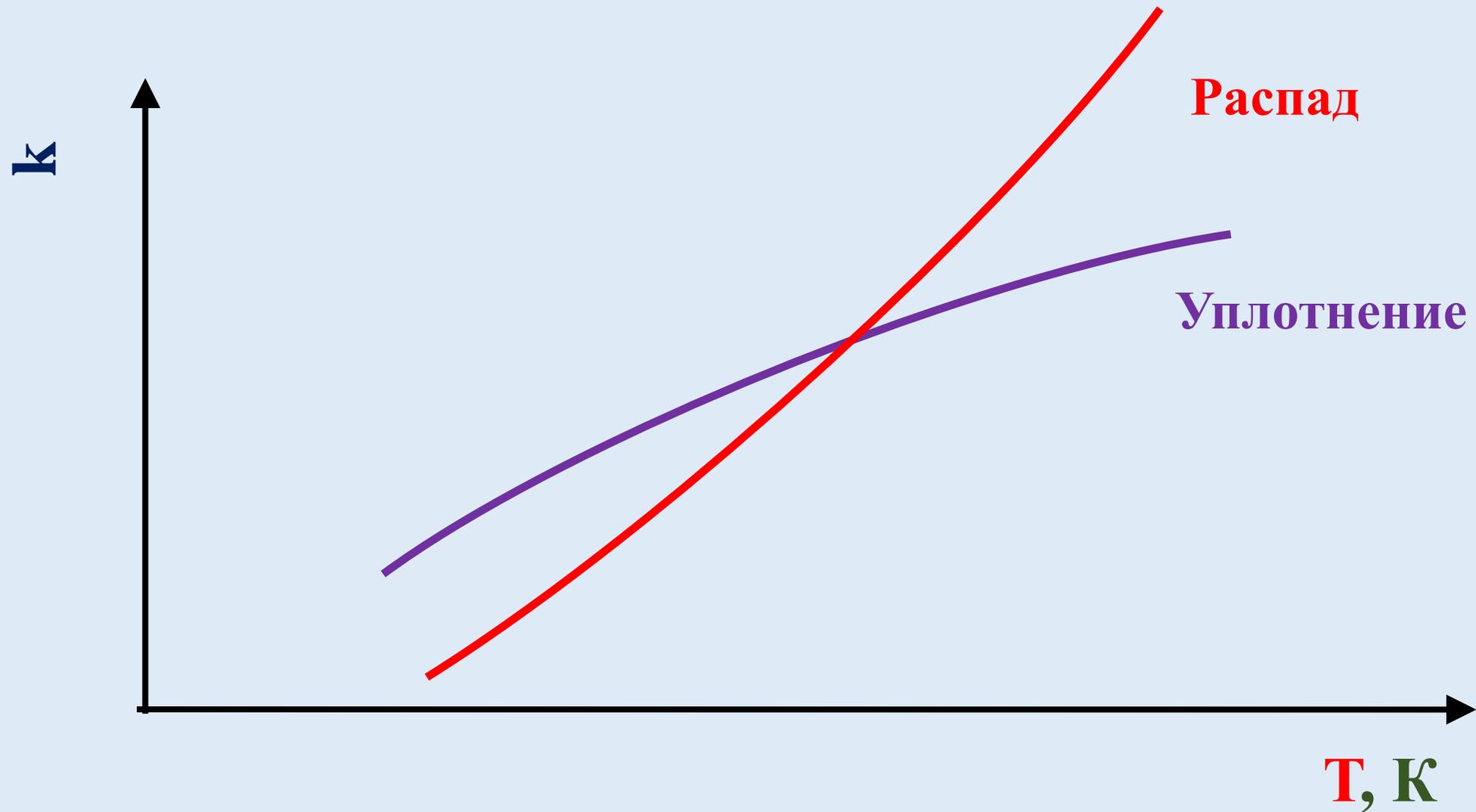
Основные факторы термических процессов

2) Температура

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

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

Основные факторы термических процессов

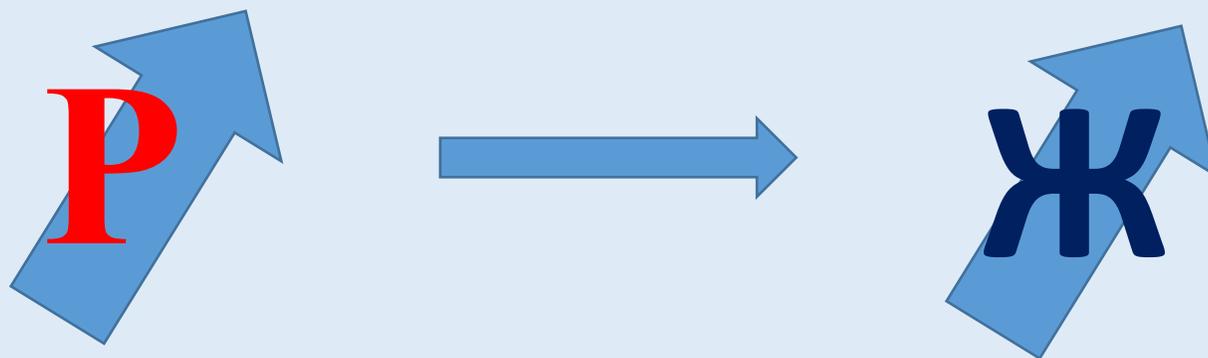


Основные факторы термических процессов

3) Давление

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

а) П ПЖ Ж



Основные факторы термических процессов

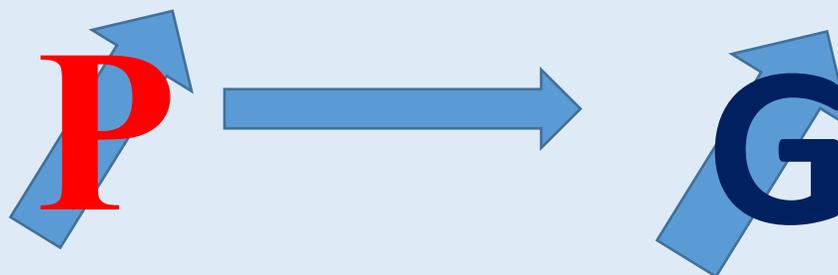
3) Давление

Изменение реакционного объёма



- С увеличением давления – сокращается объем газовой фазы
- Для легкоиспаряющего сырья при низком давлении – требуется значительный реакционный объем

в) **Производительность**



Для процессов коксования – реакции уплотнения будут протекать в жидкой фазе и за счет конденсации паров высокоароматизированных продуктов разложения

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

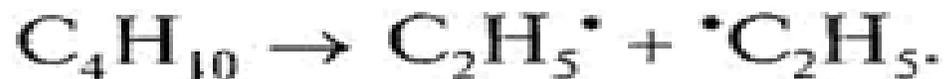
С целью получения котельного топлива (висбрекинг) и при пиролизе – процессы проводят **без рециркуляции**

Основы механизма термических процессов

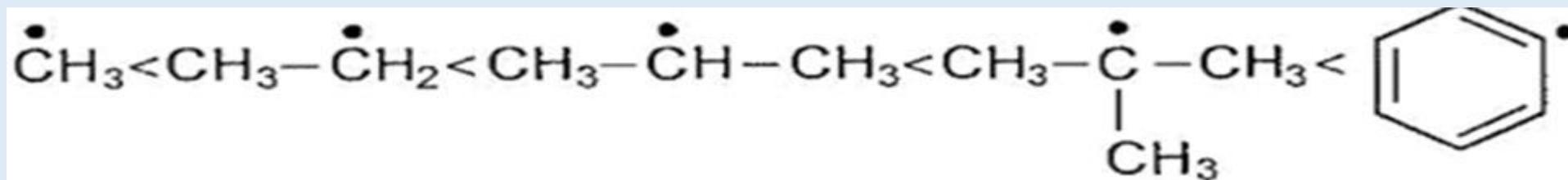
Механизм - радикально-цепной

- 1 стадия – Зарождение цепи
- 2 стадия – Продолжение цепи
- 3 стадия – Обрыв цепи

В термических реакциях процессов крекинга, пиролиза и коксования энергия, необходимая для разрыва связей в молекуле одного из реагентов, подводится в виде тепла. Тогда, имеем:



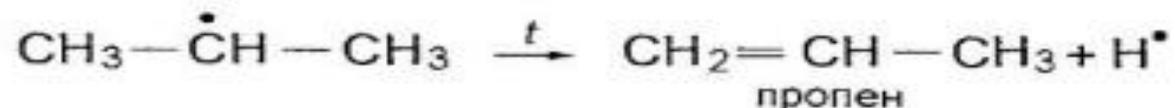
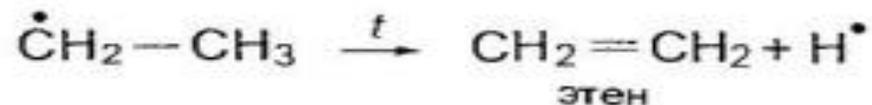
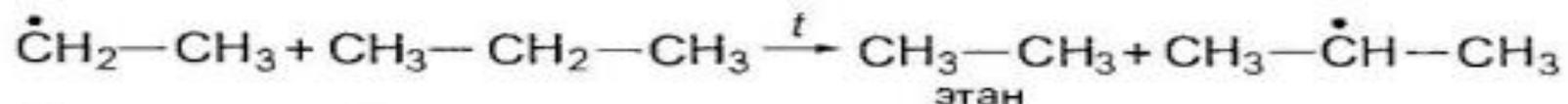
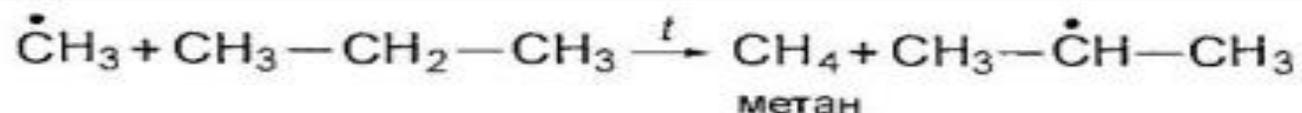
Устойчивость радикалов возрастает



Зарождение цепи



Продолжение цепи

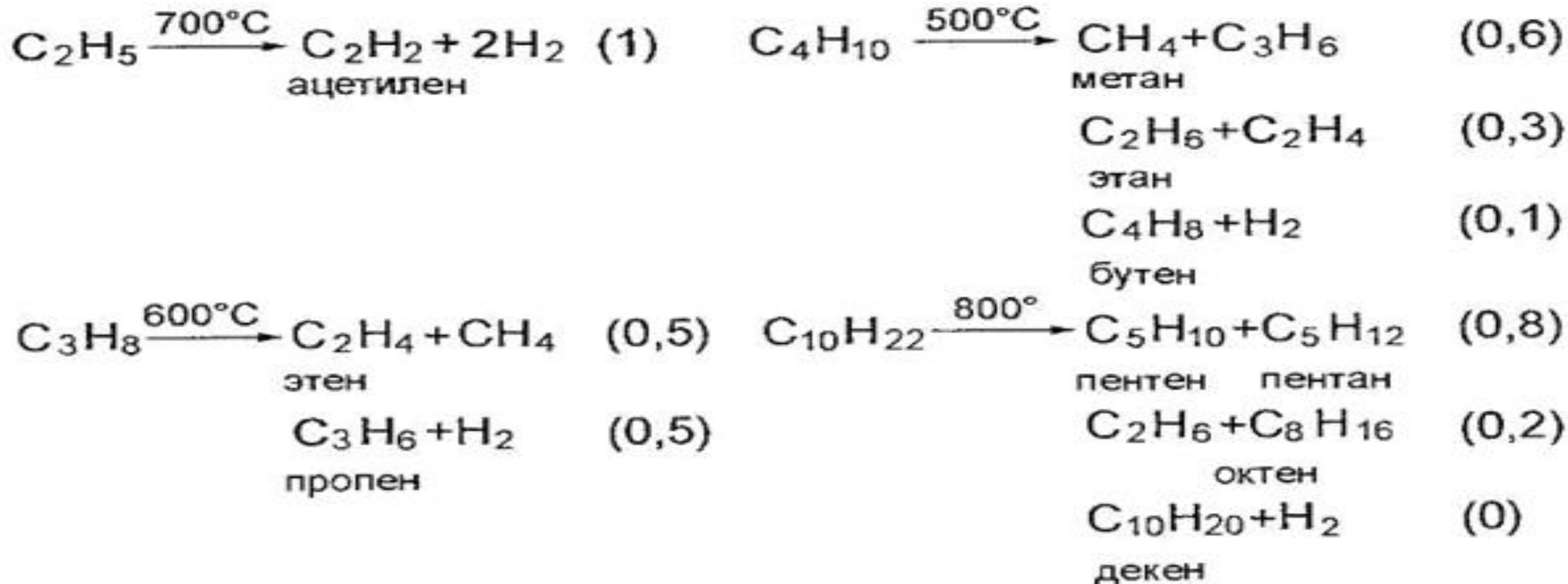


Обрыв цепи



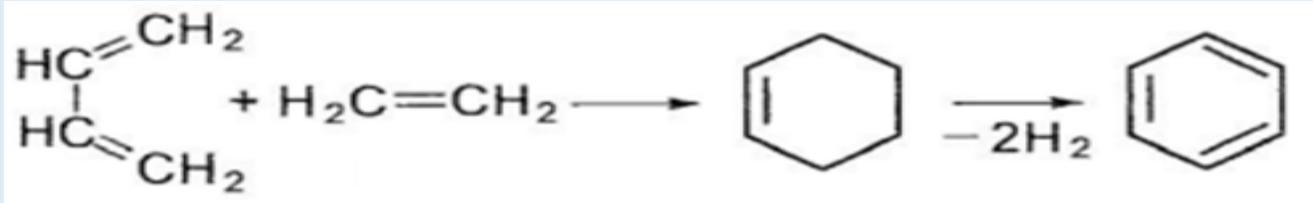
Крекинг алканов

- Метан в условиях крекинга не разлагается



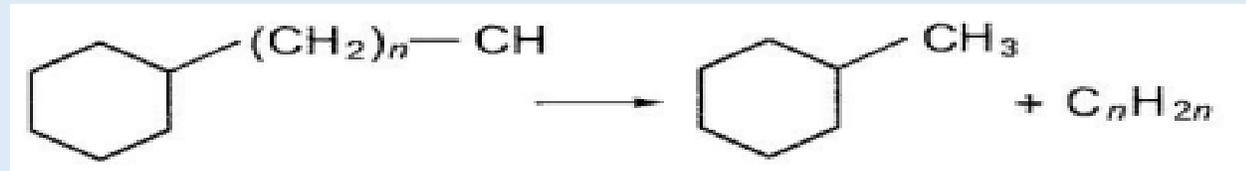
- В скобках приведена доля продукта по данному направлению

Крекинг олефинов



Крекинг нафтенов

- Деалкилирование или укорочение боковых парафиновых цепей:

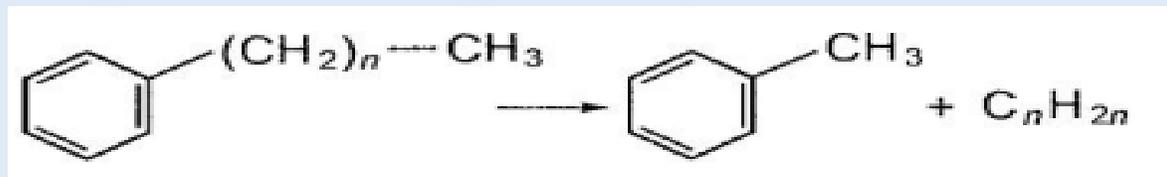


- Дегидрирование нафтенового кольца с образованием циклоолефинов и Ар УВ;
- Частичная или полная дециклизация полициклических нафтенов после деалкилирования:

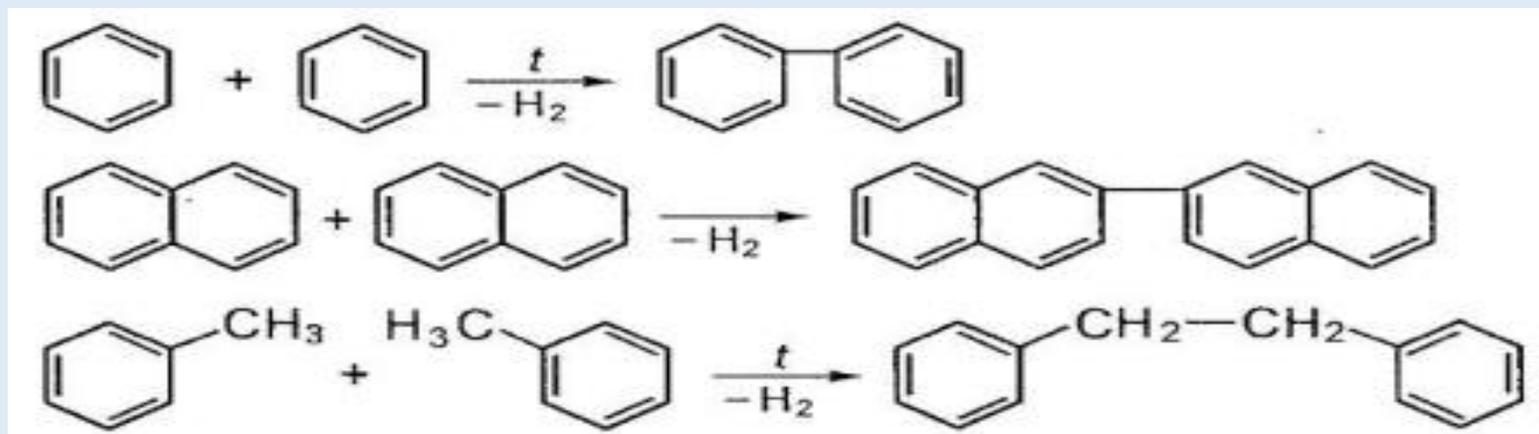


Крекинг ароматических углеводородов

- Деалкилирование:



- Конденсация:

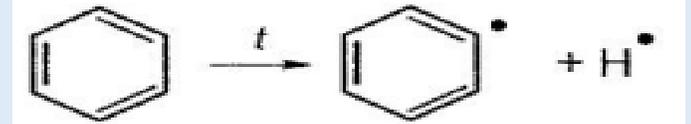
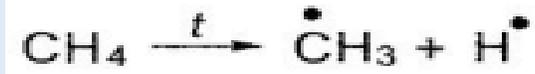


Крекинг сернистых соединений



Механизм сажеобразования

1. Отрыв водорода от молекулы углеводорода



2. Взаимодействие углеводородных радикалов с образованием более тяжелых и устойчивых радикалов:

