МАТЕРИАЛЬНЫЕ БАЛАНСЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НПЗ

Выполнил ст-т гр. ИЭТ-06

Шидаев Л.А.

Проверила ассист. каф. "ХТНГ"

Ибрагимова М.Д.

г. Грозный 2010

## Лабораторная работа №1

**Построение кривой истинных температур кипения нефти и составление материального баланса установки первичной переработки нефти**

Нефть представляет собой подвижную маслянистую жидкость легче воды от светло-коричневого до черного цвета.

С позиции химии нефть сложная многокомпонентная взаиморастворимая смесь газообразных, жидких и твердых углеводородов различного химического строения с числом углеводородных атомов до 100 и более с примесью гетероорганических соединений серы, азота, кислорода и некоторых металлов. По химическому составу нефти различных месторождений весьма разнообразны. Менее всего колеблется элементный состав нефти: 82,5-87% углерода, 11,5-14,5% водорода, 0,05-0,35% редко до 0,7% кислорода; до 1,8% азота. Кроме того, в нефтях обнаружены в незначительных количествах очень многие элементы, в т. ч. металлы (Ca, Mg, Fe, Al, Si, V, Ni, Na и др.)

Поскольку нефть и нефтепродукты представляют собой многокомпонентную смесь углеводородов и гетероатомных соединений, то обычными методами перегонки не удается разделить их на индивидуальные соединения со строго определенными физическими константами, в частности температурой кипения при данном давлении. Принято разделять нефти и нефтепродукты путем перегонки на отдельные компоненты, каждый из которых является менее сложной смесью. Такие компоненты принято называть фракциями или дистиллятами. В лабораторных или промышленных условиях отдельные дистилляты отгоняются при постепенно повышающейся температуре кипения.

При исследовании качества новых нефтей (т.е. составлении технического паспорта новых нефтей) их фракционный состав определяют на стандартных перегонных аппаратах, снабженных ректификационными колоннами (например, на АРН-2). Это позволяет значительно улучшить четкость погоноразделения и построить по результатам фракционирования т. н. кривую истинных температур кипения (ИТК) в координатах температура-выход фракций в% масс. (или % об) Отбор фракций до 200°С проводится при атмосферном давлении, а более высококипящих - под вакуумом во избежание термического разложения. По принятой методике от начала кипения до 300°С отбирают 10-градусные, а затем 50-градусные фракции до температуры кипения 475-550°С.

Таким образом, фракционный состав нефтей (кривая ИТК) показывает потенциальное содержание в них отдельных нефтяных фракций, являющихся основой для получения товарных нефтепродуктов (автобензинов, реактивных и дизельных топлив, смазочных масел и др.)

Таблица 1. Потенциальное содержание фракций в Васильевской нефти

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Отгоняется до температуры, ˚С | нефть | Отгоняется до температуры, ˚С | нефть |
| 28 (газ до С4)60628595100105110120122130140145150160170180190200210220230240 | 2.35,25,58,08,510,010,711,212,812,914,015,516,017,018,019,520,822,524,025,627,028,029,6 | 250260270280290300310320330340350360370380390400410420430440450500 | 31,032,234,036,037,839,241,242,844,546,247,849,651,052,854,055,256,558,059,460,461,867,6 |

Таблица 2. Материальный баланс установки первичной переработки нефти (производительность 3,8 млн. т/год)

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Фракционный состав нефти |  | Производительность |
| т/год | т/сутки | т/час |
| **1** | **2** | **3** | **4** | **5** |
| Сырье (Васильевская нефть)  |  |  |  |  |
| Получено:  |  | 3800000 | 11014,5 | 458937,5 |
| 1. Углеводородный газ | 2,3 | 87400 | 253,3 | 10555,6 |
| 2. Бензиновая фракция (28-180˚С)  | 18,5 | 703000 | 2037,7 | 84903,4 |
| 3. Керосиновая фракция (180-240˚С)  | 8,8 | 334400 | 969,3 | 40386,5 |
| 4. Дизельная фракция (240-350˚С)  | 18,2 | 691600 | 2004,6 | 83526,6 |
| 5. Вакуумный газойль (350-500˚С)  | 19,8 | 752400 | 2180,87 | 90869,6 |
| 6. Гудрон (>500˚С)  | 32,4 | 1231200 | 3568,7 | 148695,8 |
| Итого:  | 100 | 3800000 | 11014,5 | 458937,5 |

## Лабораторная работа №2

**Характеристика бензина первичной переработки нефти**

*1. Данные для бензина первичной переработки нефти*

а) Плотность, ρ=0,7307;

б) Фракционный состав:

н. к. - 55°С

10% - 79°С

50% - 113°С

90% - 152°С

к. к. - 180°С;

в) Йодное число - 7г на 100г продукта;

г) Анилиновая точка - 82°С.

*2. Общие сведения о перегонке и ректификации нефти*

*Перегонка (дистилляция)* - это процесс физического разделения нефти и газов на фракции (компоненты), различающиеся друг от друга и от исходной смеси по температурным пределам (или температуре) кипения. По способу проведения процесса различают простую и сложную перегонку.

*Простая перегонка* осуществляется постепенным, однократным или многократным испарением.

*Перегонка с постепенным испарением* состоит в постепенном нагревании нефти от начальной до конечной температуры с непрерывным отводом и конденсацией образующихся паров. Этот способ перегонки нефти и нефтепродуктов обычно применяют в лабораторной практике при определении их фракционного состава.

При *однократной перегонке* жидкость (нефть) нагревается до заданной температуры, образовавшиеся и достигшие равновесия, пары однократно отделяются от жидкой фазы - остатка. Этот способ, по сравнению с перегонкой с постепенным испарением, обеспечивает при одинаковых температуре и давлении большую долю отгона. Это важное его достоинство используют в практике нефтеперегонки для достижения максимального отбора паров при ограниченной температуре нагрева во избежание крекинга нефти.

*Перегонка с многократным испарением* заключается в последовательном повторении процесса однократной перегонки при более высоких температурах или низких давлениях по отношению к остатку предыдущего процесса.

Из процессов *сложной перегонки* различают перегонку с дефлегмацией и перегонку с ректификацией.

При *перегонке с дефлегмацией* образующиеся пары конденсируют и часть конденсата в виде флегмы подают навстречу потоку пара. В результате однократного контактирования парового и жидкого потоков, уходящие из

системы пары дополнительно обогащаются низкокипящими компонентами, тем самым несколько повышается четкость разделения смесей.

*Перегонка с ректификацией* - наиболее распространенный в химической и нефтегазовой технологии массообменный процесс, осуществляемый в аппаратах - ректификационных колоннах - путем многократного противоточного контактирования паров и жидкости. Контактирование потоков пара и жидкости может производиться либо непрерывно (в насадочных колоннах), либо ступенчато (в тарельчатых ректификационных колоннах).

Различают простые и сложные колонны.

*Простые колонны* обеспечивают разделение исходной смеси (сырья) на два продукта: ректификат (дистиллят) - выводимый с верха колонны в парообразном состоянии, и остаток - нижний жидкий продукт ректификации.

*Сложные ректификационные колонны* разделяют исходную смесь более чем на два продукта.

*остаток*

*ректификат*

*нефть*

Рис.1 Простая ректификационная колонна

Место ввода в ректификационную колонну сырья называют *питательной секцией (зоной).* Часть колонны, расположенная выше питательной секции, служит для ректификации парового потока и называется *концентрационной (укрепляющей).* Нижняя часть колонны, в которой осуществляется ректификация жидкого потока называется *отгонной*.

## Лабораторная работа №3

**Характеристика бензина термического крекинга**

*1. Данные для бензина термического крекинга*

а) Плотность, ρ=0,7307;

б) Фракционный состав:

н. к. - 37°С

10% - 77°С

50% - 119°С

90% - 158°С

к. к. - 186°С;

в) Йодное число - 107г на 100г продукта;

г) Анилиновая точка - 87°С.

*2. Общие сведения о термическом крекинге*

Термический крекинг проводят при высокой температуре, обычно 450-600°С, и повышенном давлении 2 - 7 МПа. Впервые в России процесс термического крекинга разработал русский инженер В.Г. Шухов в 1891 году. Его научные идеи были осуществлены на производстве значительно позднее, в XX веке. Именно процесс термического крекинга позволил увеличить выход бензина из сырой нефти путем деструкции более тяжелых дистиллятов и остатков, образовавшихся в результате первичной перегонки. Это происходит за счет разложения тяжелых фракций нефти во время кипения под высокими температурами. Благодаря этому образуется более широкий спектр продуктов по сравнению с составом сырой первоначальной нефти.

Термическим крекингом получают автомобильный бензин, технический углерод, газообразные углеводороды. Помимо этого образуются лигроин, газойль (лёгкое дизельное топливо) и кокс. Получаемое в данном процессе кокс чаще всего используется как топливо, а так же способствует подготовке исходных материалов для процесса каталитического крекинга.

*3. Основные факторы, влияющие на процесс (термический крекинг)*

Направление термический крекинг зависит от природы углеводородного сырья, его молекулярной массы и условий проведения. Процесса термический крекинг протекает в основном по цепному радикальному механизму) с разрывом связей С-С в [молекулах](http://www.chemport.ru/chemical_encyclopedia_article_2219.html) парафиновых (С5 и выше), нафтеновых, алкилароматических и высококипящих непредельных [углеводородов](http://www.chemport.ru/chemical_encyclopedia_article_3907.html) нефтяного сырья и связи С-H в низкомолекулярных парафиновых и др. углеводородах (рис.1). Одновременно с разрывом связей происходят реакции [полимеризации](http://www.chemport.ru/chemical_encyclopedia_article_2967.html) (непредельные и циклопарафиновые углеводороды) и [конденсации](http://www.chemport.ru/chemical_encyclopedia_article_1747.html)

(циклизации; непредельные, нафтено-и алкилароматические и др. углеводороды), приводящие к образованию смолисто-асфальтенового крекинг-остатка и кокса. *Важнейшими параметрами, определяющими направление и скорость протекания термического крекинга, являются температура, продолжительность и* [*давление*](http://www.chemport.ru/chemical_encyclopedia_article_980.html)*.* Процесс начинает в заметной степени протекать при 300-350 °С и описывается кинетическим уравнением первого порядка. Температурная зависимость [константы скорости](http://www.chemport.ru/chemical_encyclopedia_article_6037.html) подчиняется уравнению Аррениуса. Изменения давления влияют на состав продуктов процесса (напр., на выход остаточных фракций и кокса) вследствие изменения скоростей и характера вторичных реакций [полимеризации](http://www.chemport.ru/chemical_encyclopedia_article_2967.html) и конденсации, а также объема реакционной смеси. При высоких температурах реакции крекинга идут быстро, поэтому не требуется большой продолжительности для достижения заданной глубины превращения сырья (*глубина превращения* - отношение суммы продуктов процесса отличающиеся от сырья фракционным составом к сырью). При снижении температуры реакции расщепления идут медленно, поэтому сырье должно находиться в зоне реакции более продолжительное время.

*4. Термический крекинг под давлением*

Термический крекинг под давлением применяли ранее для переработки различного сырья - лигроина, газойлей, мазутов - с целью получения автомобильного бензина. При переработке тяжелых нефтяных остатков (полугудроны, гудроны) целевым продуктом обычно является котельное топливо, получаемое за счет снижения вязкости исходного остатка. Коксование нефтяных остатков проводят в направлении их "декарбонизации", когда асфальто-смолистые вещества, содержащиеся в исходном сырье, концентрируются в твердом продукте - коксе; в результате получаются более богатые водородом продукты - газойль, бензин и газ. Обычно целью процесса является получение кокса, но остальные продукты также находят квалифицированное применение.

Разновидность термического крекинга нефтяных остатков при невысоком давлении - *деструктивная перегонка* - направлена на получение максимального выхода соляровых фракций при минимальном количестве тяжелого жидкого остатка. Коксование и деструктивную перегонку проводят при 450 - 550 С.

*Пиролиз* - наиболее жесткая форма термического крекинга. Сырье пиролиза весьма разнообразно. Температура процесса 700-900° С, давление близко к атмосферному. Цель процесса - получение газообразных непредельных углеводородов, в основном этилена и пропилена; в качестве побочных продуктов образуются ароматические углеводороды (бензол, толуол, нафталин).

*5. Характеристика бензина термического крекинга*

При средней глубине процесса крекинг-бензины обладают невысоким октановым числом (60-65); с углублением процесса концентрация ароматических углеводородов возрастает, поэтому октановое число повышается: бензин, получаемый термическим риформингом лигроина, имеет октановое число 70-72, а бензин, выделенный из смолы пиролиза, имеет октановое число 80 и выше. Йодные числа типичных бензинов, образующихся при термическом крекинге под давлением и коксовании, довольно высоки (80-100 г 12 на 100 г).

Преобладание парафиновых и нафтеновых углеводородов и низкое содержание ароматических углеводородов объясняет легкий фракционный состав, высокую анилиновую точку, низкую плотность данного бензина.

Значительное содержание непредельных углеводородов (до 30%) приводит к высокому йодному числу и, следовательно, низкой химической стабильности.

## Лабораторная работа №4

**Характеристика бензина каталитического крекинга**

*1. Данные для бензина каталитического крекинга*

а) Плотность, ρ=0,7463;

б) Фракционный состав:

н. к. - 48°С

10% - 83°С

50% - 125°С

90% - 162°С

к. к. - 192°С;

в) Йодное число - 35г на 100г продукта;

г) Анилиновая точка - 74°С.

*2. Общие сведения о каталитическом крекинге*

Основное целевое назначение каталитического крекинга - производство с максимально высоким выходом (до 50% и более) высокооктанового бензина и ценных сжиженных газов - сырья для последующих производств высокооктановых компонентов бензинов изомерного строения: алкилата и метилтретбутилового эфира, а также сырья для нефтехимических производств. Получающийся в процессе легкий газойль используется обычно как компонент дизельного топлива, а тяжелый газойль с высоким содержанием полициклической ароматических углеводородов - как сырье для производства технического углерода или высококачественного электродного кокса (напр., игольчатого).

*3. Механизм каталитического крекинга*

В настоящее время общепринятым механизмом каталитического крекинга является карбоний - ионный механизм Уитмора. он вытекает из кислотного характера катализатора, на поверхности которого присутствуют кислотные центры двух типов:

а) протонные центры (кислоты Бредстона);

б) апротонные центры (кислоты Уильсона);

Образование карбония - иония может идти двумя путями:

1) Присоединение к олефиновому углеводороду протона водорода, донором которого является катализатор:

СН3 - СН2 - (СН3) n - СН = СН - СН3 + Н →

СН3 - СН2 - (СН2) n - СН3 - СН3 - СН2

2) Отщепление водорода от молекулы исходного сырья:

СН3 - СН2 - СН2 - СН2 - СН3 - R →

СН3 - СН2 - СН2 - СН - СН3

Образующийся карбоний - ион может крекироваться. На новый карбоний - ион и олефиновый углеводород, причем, расщепление происходит в β - положения по отношению к атому углероду с зарядом:

β α

СН3 - СН2 - СН2 - СН2 - СН - СН3 →

СН3 - СН = СН2 + СН3 - СН - СН3

Если карбоний - ион образуется с зарядом у первичного атома углерода (т.е. наименее устойчивый карбоний - ион), то карбоний - ион превращается до более стабильной структуры, а стабильная структура - это изоструктура или ароматическая структура:

СН3 - СН2 - СН2 - СН2 → СН3 - СН2 - С- СН3

|

СН3

Следствием этих превращений является содержание в продуктах изопарафиновых и ароматических углеводородов.

*4. Характеристика бензина каталитического крекинга*

Бензины каталитического крекинга содержат в основном ароматические и нафтеновые углеводороды, причем содержание изопарофиновых и ароматических углеводородов в этих бензинах выше, чем в бензинах термического крекинга, что объясняется механизмом Уитмора. Поэтому бензины каталитического крекинга имеют более высокую плотность, чем бензины каталитического крекинга, более тяжелый фракционный состав, более низкую анилиновую точку, т.к содержание непредельных углеводородов в бензинах каталитического крекинга меньше, чем в бензинах термического крекинга, то и йодное число в них.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5

Характеристика бензина каталитического риформинга

*1. Данные для бензина каталитического риформинга*

а) Плотность, ρ=0,7913;

б) Фракционный состав:

н. к. - 70°С

10% - 93°С

50% - 105°С

90% - 169°С

к. к. - 199°С;

в) Йодное число - 3г на 100г продукта;

г) Анилиновая точка - 68°С.

*2. Общие сведения о каталитическом риформинге*

Процесс каталитический риформинг предназначен для повышения детонационной стойкости бензинов и получения индивидуальных ароматических углеводородов, главным образом бензола, толуола, ксилолов-сырья нефтехимии. Большое значение имеет получение в процессе дешевого водородсодержащего газа для использования в других гидрокаталитических процессах. Значение процессов каталитического риформинга в нефтепереработке существенно возросло в 90-е годы в связи с необходимостью производства неэтилированного высокооктанового автобнензина.

*3. Химизм процесса каталитического риформинга*

1) Дегидрирование нафтеновых углеводородов

2) Дегидроциклизация парафиновых углеводородов

3) Изомеризация парафиновых углеводородов

нС9Н20 = i С9Н20

Эти реакции являются желательными в процессе т.к способствует повышению октанового числа получаемого бензина. Но в процессе протекает одна нежелательная реакция гидрокрекинга, в результате которой снижается выход целевого продукта и увеличивается выход малоценного газа.

С8Н18 + Н2 = С3Н8 + С5Н12

*4. Характеристика бензина каталитического риформинга*

Бензины риформинга содержат значительные количества ароматических УВ (до 60%), что объясняется химизмом этого процесса. Также по сравнению с бензином термического крекинга, бензин риформинга содержит больше изопарафинов. Это объясняет высокую плотность этого бензина, тяжелый фракционный состав, низкую анилиновую точку. Поскольку процесс протекает под давлением ВСГ, бензин риформинга практически не содержат непредельных УВ, следовательно, у них низкое йодное число.

Таблица 1. Материальный баланс процесса ППН (установка АВТ)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименованиепродуктов | % масс. на сырьепроцесса | т/год | т/сут | кг/ч |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Взято:  |  |  |  |  |
| Обезвоженная,обессоленная нефть | 100,0 | 3800000 | 11014,5 | 458937,5 |
| Получено:  |  |  |  |  |
| 1. газ до С4 | 2,3 | 87400 | 253,3 | 10555,6 |
| 2. фр. н. к. - 180˚С | 18,5 | 703000 | 2037,7 | 84903,4 |
| 3. фр.180-240˚С | 8,8 | 334400 | 969,3 | 40386,5 |
| 4. фр.240-350˚С | 18,2 | 691600 | 2004,6 | 83526,6 |
| 5. фр.350-420˚С | 10,2 | 387600 | 112347,9 | 46811,6 |
| 6. фр. свыше 420˚С | 42,0 | 1596000 | 4626,1 | 192753,8 |
| 7. потери | - | - | - | - |
| Итого:  | 100 | 3800000 | 11014,5 | 458937,5 |

Таблица 2. Материальный баланс процесса вторичной перегонки бензина

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименованиепродуктов | % масс. на сырьепроцесса | т/год | т/сут | кг/ч |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Взято:  |  |  |  |  |
| 2. фр. н. к. - 180˚С | 100,0 | 703000 | 2037,7 | 84903,4 |
| Получено:  |  |  |  |  |
| 1. фр. н. к. - 85˚С | 25,6 | 179968 | 52165,1 | 21735,3 |
| 2. фр.85-180˚С | 74,4 | 523032 | 1516,0 | 63168,1 |
| 3. потери | - | - | - | - |
| **Итого:**  | **100** | **3800000** | **11014,5** | **458937,5** |

Таблица 3. Материальный баланс установки каталитического риформинга

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование продуктов | % масс. на сырьепроцесса | т/год | т/сут | кг/ч |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Взято:  |  |  |  |  |
| 1. фр.85-180˚С | 100,0 | 523032 | 1516,0 | 63168,1 |
| Получено:  |  |  |  |  |
| 1. дебутанизированныйбензин | 84,5 | 4419,6 | 1281,0 | 53377,0 |
| 2. водородсодержащийгаз (в т. ч. водород)  | 11,5 | 60148,7 | 174,3 | 7264,3 |
| 3. головка стабилизации | 4,0 | 20921,2 | 60,7 | 2526,7 |
| 4. потери | 0,5 | 2615,1 | 7,7 | 315,8 |
| Итого:  | 100 | 523032 | 1516,0 | 63168,1 |

Таблица 4. Материальный баланс процесса каталитического крекинга

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименованиепродуктов | % масс. на сырьепроцесса | т/год | т/сут | кг/ч |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Взято:  |  |  |  |  |
| 5. Фр. (350-500˚С)  | 100 | 752400 | 2180,87 | 90869,6 |
| Получено:  |  |  |  |  |
| 1. сухой газ до С1-С2 | 3,5 | 26334 | 76,3 | 3180,4 |
| 2. жирный газ С3-С4 | 14,5 | 109098 | 316,2 | 13176,1 |
| 3. бензин | 40,0 | 300960 | 872,4 | 36347,8 |
| 4. легкий газойль | 26,0 | 195624 | 567,0 | 23626,1 |
| 5. тяжелый газойль | 8,5 | 63954 | 185,4 | 7723,9 |
| 6. кокс сжигаемый | 6,0 | 45144 | 130,9 | 5452,1 |
| 7. потери | 1,5 | 11286 | 32,7 | 1363,0 |
| Итого:  | 100 | 752400 | 2180,9 | 90869,6 |