

## **1 Термические процессы. Термодеструктивные процессы**

- 1.1 Типы и назначение термических процессов.
- 1.2 Пиролиз.
- 1.3 Термический крекинг.
- 1.4 Висбрекинг тяжёлого сырья.
- 1.5 Коксование.
- 1.6 Производство технического углерода (сажи).

### ***1.1 Типы и назначение термических процессов***

Под термическими процессами подразумевают процессы химических превращений нефтяного сырья - совокупности реакций крекинга (распада) и уплотнения, осуществляемые термически, то есть без применения катализаторов. Основные параметры термических процессов, влияющих на ассортимент, материальный баланс и качество получаемых продуктов - качество сырья, давление, температура и продолжительность термолиза (термин, применяемый к термическим процессам по аналогии с катализом в каталитических процессах).

В современной нефтепереработке применяются следующие типы термических процессов:

1. Термический крекинг высококипящего дистиллятного или остаточного сырья при повышенном давлении (2 - 4 МПа) и температуре 500 - 540 °С с получением газа и жидких продуктов.

С начала возникновения и до середины XX в. Основным назначением этого «знаменитого» в своё время процесса было получение из тяжёлых нефтяных остатков дополнительного количества бензинов, обладающих, по сравнению с прямогонными, повышенной детонационной стойкостью (60 - 65 пунктов по ОЧММ - октановое число по моторному методу), но низкой химической стабильностью. В связи с внедрением и развитием более эффективных каталитических процессов, таких как каталитический крекинг, каталитический риформинг, алкилирование и др., процесс термического крекинга остаточного сырья как бензин производящий ныне утратил своё промышленное значение. В настоящее время термический крекинг применяется преимущественно как процесс термоподготовки дистиллятных видов сырья для установок коксования и производства термогазойля. Применительно к тяжёлым нефтяным остаткам промышленное значение в современной нефтепереработке имеет лишь разновидность этого процесса, получивший название висбрекинга - процесс лёгкого крекинга с ограниченной глубиной термолиза, проводимый при пониженных давлениях (1,5 - 3 МПа) и температуре с целевым назначением снижения вязкости котельного топлива.

2. Коксование - длительный процесс термоллиза тяжёлых остатков или ароматизированных высококипящих дистиллятов при невысоком давлении и температурах 470 - 540 °С. Основное целевое назначение коксования - малоценный газ, бензины низкого качества и газойли.

3. Пиролиз - высокотемпературный (750 - 800 °С) термоллиз газообразного, лёгкого или среднестиллятного углеводородного сырья, проводимый при низком давлении и исключительно малой продолжительности. Основным целевым назначением пиролиза является производство олефин - содержащих газов. В качестве побочного продукта при пиролизе получают высокоароматизированные жидкости широкого фракционного состава с большим содержанием непредельных углеводородов.

4. Процесс получения технического углерода (сажи) - высокотемпературный (свыше 1200 °С) термоллиз тяжёлого высокоароматизированного дистиллятного сырья, проводимый при низком давлении и малой продолжительности. Этот процесс можно рассматривать как жёсткий пиролиз, направленный не на получение олефинсодержащих газов, а на производство твёрдого высокодисперсного углерода - продукта глубокого термического разложения углеводородного сырья по существу на составляющие элементы.

5. Процесс получения нефтяных пеков (пекование) - новый внедряемый в отечественную нефтепереработку процесс термоллиза (карбонизации) тяжёлого дистиллятного или остаточного сырья, проводимый при пониженном давлении, умеренной температуре (360 - 420 °С) и длительной продолжительности. Помимо целевого продукта - пека - в процессе получают газы и керосиногазойлевые фракции.

6. Процесс получения нефтяных битумов - среднетемпературный продолжительный процесс окислительной дегидроконденсации (карбонизации) тяжёлых нефтяных остатков (гудронов, асфальтитов деасфальтизации), проводимый при атмосферном давлении и температуре 250 - 300 °С.

В качестве сырья термодеструктивных процессов нефтепереработки, кроме пиролиза, используются остатки прямой перегонки (мазуты, полу - гудроны, гудроны), термического крекинга, пиролиза (смолы), деасфальтизации (деасфальтизат или асфальтит) и высококипящие ароматизированные концентраты и газойли, получаемые на основе дистиллятных продуктов (экстракты масляного производства, тяжёлые газойли каталитического крекинга, коксования, дистиллятные крекинг - остатки и др.). В процессах пиролиза наилучшим видом сырья являются парафиновые углеводороды, дающие максимальный выход олефинов: газообразные (этан, пропан, бутан и их смеси) и жидкие (низкооктановые

бензины и керосиногазойлевые фракции). Тяжёлые нефтяные остатки (ТНО) представляют собой сложную многокомпонентную и полидисперсную по молекулярной массе смесь высокомолекулярных углеводородов и гетеросоединений, включающих, кроме углерода и водорода, серу, азот, кислород и металлы, такие как ванадий, никель, железо, молибден и др. Основными компонентами первичных (нативных) ТНО являются масла, смолы (мальтены) и асфальтены. Во вторичных ТНО, подвергнутых термодеструктивному воздействию, могут присутствовать, кроме перечисленных компонентов, карбены и карбоиды.

Качество ТНО как сырья термодеструктивных (а также каталитических) процессов, кроме группового их состава, определяется в значительной степени и содержанием в них гетеросоединений. Как правило, с утяжелением нативных ТНО практически все основные гетероатомные элементы концентрируются в высокомолекулярной их части. Содержание гетеросоединений в ТНО колеблется в широких пределах в зависимости от качества исходной нефти, глубины отбора и технологии получения остатков.

Основными типами сернистых соединений в ТНО являются высокомолекулярные сульфиды с углеводородной частью парафинового, нефтяного, ароматического и смешанного строения, а также гомологи тиофанов и теофенов. Молекулярная масса сернистых соединений составляет 250 - 10000. основная часть сернистых соединений в ТНО связана с ароматическими и смолисто-асфальтовыми структурами, в состав которых могут входить и другие гетероатомы. Проявляются следующие закономерности в распределении гетеросоединений: в нативных ТНО с высоким содержанием смол и асфальтенов (то есть с высокой коксуемостью) содержится больше сернистых, азотистых, кислородных и металлоорганических (преимущественно ванадия и никеля) соединений.

Содержание азота в ТНО составляет 0,2 - 0,6 % масс. Установлено, что азотосодержащие соединения в ТНО относятся преимущественно к структурам с третичным атомом азота. Среди них преобладают алкил- и циклоалкилпроизводные пиридинов, хинолинов, акридинов и нейтральные соединения типа пиррола, индола и карбазола. В остатках высокосернистых нефтей распределение основных азотистых соединений примерно следующее (в % от общего их содержания):

Хинолины и их нафтеновые гомологи 50 - 70.

Бензохинолины и их нафтеновые гомологи 25 - 40.

Бензтиазолы и их нафтеновые гомологи 7 - 15.

Кислородные соединения в ТНО входят в состав смол и асфальтенов.

Основная часть металлоорганических соединений концентрируется также в смолисто-асфальтовых компонентах ТНО. В масляной части ванадий

практически полностью отсутствует, а часть никеля присутствует в дистиллятах. Содержание ванадия в ТНО тем больше, чем выше содержание серы, а никеля - чем выше содержание азота. В ТНО малосернистых нефтей содержание никеля выше, чем ванадия. Установлено, что основное количество ванадия и никеля представлено в нефтяных остатках в виде металлоорганических соединений непорфиринового характера (например, 62 и 60 % соответственно в мазуте ромашкинской нефти), а меньшая их часть - в виде металлопорфириновых комплексов (27 и 33 % соответственно).

На практике для оценки качества сырья термодеструктивных процессов, пользуются такими показателями как, вязкость, температура размягчения, индекс корреляции, плотность, коксуемость, элементарный состав, групповой химический состав.

### **Контрольные вопросы**

1. Перечислить типы термических процессов в современной нефтепереработке и их назначения.
2. Дать краткую характеристику сырья термодеструктивных процессов.
3. Каково влияние качество сырья на процесс термолиза нефтяных остатков?

## **1.2 Пиролиз**

Назначением процессов пиролиза является производство низших олефинов (алкенов), преимущественно этилена, являющихся ценным сырьём (мономером) для синтеза важнейших нефтехимических продуктов.

Процесс пиролиза в зависимости от целевого назначения может быть направлен на максимальный выход этилена (этиленовые установки), пропилена или бутиленов и бутадиена. Наряду с газом в процессе образуется некоторое количество жидкого продукта, содержащего значительные количества моноциклических (бензол, толуол, ксилолы и др.) и полициклических (нафталин, антрацен и др.) ароматических углеводородов.

Получаемый при пиролизе этилен используется для производства оксида этилена, этилового спирта, полимеров (полиэтилена), стирола, пластмасс и др. Пропилен является исходным мономером для производства полипропилена, акрилонитрила и бутадиена.

*Основные направления использования жидких продуктов пиролиза* - бензола и других ароматических углеводородов, нефтеполимерных смол - это как компонент автобензинов, котельных топлив, сырья для производства технического углерода, пеков, высококачественных коксов и др.

*Сырьём* в процессах пиролиза служат газообразные и жидкие

углеводороды: газы, лёгкие бензиновые фракции, газоконденсаты, рафинаты каталитического риформинга и реже керосиногазойлевые фракции.

От сырья и технологического режима пиролиза зависят выходы продуктов. Наибольший выход этилена получается при пиролизе этана. По мере утяжеления сырья выход этилена снижается и увеличивается выход жидких продуктов — смол пиролиза.

Из *технологических параметров* на выход низших олефинов наибольшее влияние оказывает температура, время контакта и парциальное давление углеводородов в реакционной зоне.

При данной температуре с увеличением времени контакта ( $\tau$ ) концентрация олефина в пиролизе (следовательно, и его выход) растёт, достигает максимального значения при  $\tau_{\text{опт}}$ , затем падает. С повышением температуры величина максимума выхода олефинов растёт, и этот максимум достигается при меньших значениях  $\tau_{\text{опт}}$ . Причём для каждого индивидуального олефина имеется свой оптимальный режим пиролиза, обеспечивающий максимум его выхода (этиленовый, пропиленовый или бутиленовые режимы пиролиза). Увеличению выхода олефинов способствует также снижение парциального давления сырья в реакционной зоне путём разбавления его водяным паром или, что более эффективно, водородом.

Разбавление сырья пиролиза водяным паром и особенно водородом приводит не только к увеличению выхода этилена, но и эффективно замедляет скорость вторичных реакций синтеза, приводящих к образованию пироуглерода. Водород в условиях пиролиза является не только разбавителем, но и гидрирующим компонентом, тормозящим образование тяжёлых продуктов конденсации, в том числе пироуглерода.

#### *Промышленное оформление процесса*

На современных высокопроизводительных этиленовых установках (ЭП-300, ЭП-450 производительностью соответственно 300 и 450 тыс. т этилена в год) применяются мощные *пиролизные печи*, специально сконструированные для условий интенсивного высокотемпературного нагрева (до 870-920 °С) с временем пребывания сырья в реакционных змеевиках в пределах 0,01-0,1 с. Они характеризуются вертикальным расположением труб радиантных змеевиков в виде однорядного экрана с двухсторонним облучением панельными горелками беспламенного горения (или с факельными горелками с настильным пламенем). Проход по трубам радиантного змеевика организован в виде нескольких (от 4 до 12) параллельных потоков (секций). Каждая секция состоит из нескольких жаропрочных труб (от 3 до 12) длиной от 6 до 16 м диаметром 75-150 мм. Мощность одной пиролизной печи достигает до 50 тыс. т этилена в год.

Следующий по значимости аппарат пиролиза - *закалочный аппарат*,

предназначенный для осуществления быстрого охлаждения продуктов процесса. Ранее для этой цели применяли закалочные аппараты, в которых быстрое охлаждение достигалось за счёт впрыскивания водяного конденсата. На современных пиролизных установках применяют закально-испарительные аппараты (ЗИА), представляющие собой газотурбинные котлы-утилизаторы. В результате высокой линейной скорости продуктов пиролиза, движущихся по трубам, предотвращается оседание твёрдых частиц на их стенках, увеличивается коэффициент теплопередачи и достигается быстрое (за 0,015-0,03 с) охлаждение до 350-400 °С. За счёт этого тепла из водяного конденсата, поступающего в ЗИА, регенерируется пар высокого давления (11-13 МПа), который отделяется в паросборнике, перегревается до 450 °С в одной из секций пиролизной печи и затем используется для турбокомпрессора.

Сырьём установки служит фракция 62-180 °С прямогонного бензина и фракция 62-140 °С бензина-рафината каталитического риформинга. Предусмотрен также пиролиз этана и пропана, получаемых в процессе пиролиза, и с заводских ГФУ.

### **Контрольные вопросы**

1. Каково целевое назначение и сырьё процессов пиролиза?
2. Объяснить влияние технологических параметров пиролиза на выход олефинов.
3. Привести принципиальную технологическую схему установки пиролиза, её режимные параметры и материальный баланс.

### **1.3 Термический крекинг**

В настоящее время процесс термического крекинга (ТК) тяжёлых нефтяных остатков (ТНО) – это термоподготовка дистиллятных видов сырья для установок коксования и производства термогазойля - сырья для последующего получения технического углерода (сажи).

В качестве сырья установки **термического крекинга дистиллятного сырья (ТКДС)** предпочтительно используются ароматизированные высококипящие дистилляты: тяжёлые газойли каталитического крекинга, тяжёлая смола пиролиза и экстракты селективной очистки масел.

При ТКДС за счёт преимущественного протекания реакций дегидроконденсации аренов, образующихся при крекинге парафино-нафтяных углеводородов, а также содержащихся в исходном сырье, происходит дальнейшая ароматизация сырья.

Основными целевыми продуктами ТКДС являются термогазойль

(фракция 200-480 °С) и дистиллятный крекинг-остаток - сырьё установок замедленного коксования (ЗК) - с целью получения высококачественного кокса, например, игольчатой структуры. В процессе получают также газ и бензиновую фракцию.

Наиболее важными показателями качества термогазойля являются индекс корреляции, содержание серы, коксуемость, фракционный состав, вязкость и температура застывания.

Индекс корреляции термогазойля ( $I_k$ ) принято рассчитывать в зависимости от плотности ( $d_4^{20}$ ) и средней температуры кипения ( $T_{кип}$ ) по формуле:

$$I_k = 474 d_4^{20} - 456,8 + 48640/T_{кип}.$$

Между индексом корреляции и коэффициентом ароматизированности (А) сырья установлена следующая зависимость:

$$I_k = 0,58 A + 9,$$

где  $A = K_o \cdot C_o$ ;

$K_o$  - число ароматических колец в гипотетической молекуле сырья;

$C_o$  - содержание углеводорода в циклической структуре, %.

Эта формула даёт удовлетворительные результаты при изменении А в пределах 140-200 или  $K_o$  в диапазоне 90-120.

Выход сажи и её дисперсность зависит от индекса корреляции термогазойля ( $I_k$ ). Поэтому потребители газового сырья предъявляют повышенные требования к его ароматизированности и плотности. В термогазойле ограничивают коксуемость, зольность и содержание смолисто-асфальтовых веществ (САВ).

Кроме термической ароматизации, индекс корреляции термогазойля возможно значительно повысить путём вакуумной перегонки продукта ТКДС (от 90 до 150 и выше). При этом одновременно с повышением качества термогазойля происходит увеличение его выхода почти вдвое. В этой связи на ряде отечественных НПЗ установки термического крекинга дистиллятного сырья (ТКДС) были дооборудованы вакуумной колонной.

По технологическому оформлению установки ТКДС – это двухступенчатая система термического крекинга, где в одной из печей проводится мягкий крекинг легко крекируемого исходного сырья, а во второй - жёсткий крекинг более термостойких средних фракций термолиза. Ранее в период создания крекинг-процессов было установлено, что при однократном крекинге не удаётся достичь требуемой глубины термолиза тяжёлого сырья из-за опасности закоксовывания змеевиков печи и выносных реакционных аппаратов.

На современных установках ТКДС сохранён оправдавший себя принцип двукратного селективного крекинга исходного сырья и рециркулируемых

средних фракций крекинга, что позволяет достичь требуемой глубины ароматизации термогазойля.

### ***Контрольные вопросы***

1. Каково влияние качества сырья на процесс термолиза нефтяных остатков?
2. Как влияют температура и давление на процесс термолиза нефтяных остатков?
3. Каковы назначения термокрекинга дистиллятного сырья (ТКДС) и требования к термогазойлю?
4. Принципиальная технологическая схема процесса ТДКС.
5. Указать технологические параметры в аппаратах.