

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).

1.4 Висбрекинг тяжёлого сырья

Наиболее распространённый приём углубления переработки нефти - это вакуумная перегонка мазута и отдельная переработка вакуумного газойля (каталитическим крекингом и гидрокрекингом) и гудрона. Получающийся гудрон, особенно в процессе глубоковакуумной перегонки, непосредственно не может быть использован как котельное топливо из-за высокой вязкости. Для получения товарного котельного топлива из таких гудронов без их переработки требуется большой расход дистиллятных разбавителей, что сводит практически на нет достигнутое вакуумной перегонкой углубление переработки нефти.

Наиболее простой способ неглубокой переработки гудронов - это **висбрекинг** с целью снижения вязкости, что уменьшает расход разбавителя на 20-25 % масс., а также соответственно общее количество котельного топлива.

Обычно сырьём для висбрекинга является гудрон, но возможна и переработка тяжёлых нефтей, мазутов, даже асфальтов процессов деасфальтизации.

Висбрекинг проводят при менее жёстких условиях, чем термкрекинг, вследствие того, что, во-первых, перерабатывают более тяжёлое, следовательно, легче крекируемое сырьё; во-вторых, допускаемая глубина крекинга ограничивается началом коксообразования (температура 440-500 °С, давление 1,4-3,5 МПа).

Исследованиями установлено, что по мере увеличения продолжительности (то есть углубления) крекинга вязкость крекинг-остатка вначале интенсивно снижается, достигает минимума и затем возрастает. Экстремальный характер изменения зависимости вязкости остатка от глубины крекинга можно объяснить следующим образом. В исходном сырье (гудроне) основным носителем вязкости являются асфальтены «рыхлой» структуры. При малых глубинах превращения снижение вязкости обуславливается образованием в результате термодеструктивного распада боковых алифатических структур молекул сырья более компактных подвижных

вторичных асфальтенов меньшей молекулярной массы. Последующее возрастание вязкости крекинг-остатка объясняется образованием продуктов уплотнения - карбенов и карбоидов, также являющихся носителями вязкости. Считается, что более интенсивному снижению вязкости крекинг-остатка способствует повышение температуры при соответствующем сокращении продолжительности висбрекинга.

В последние годы в развитии висбрекинга в нашей стране и за рубежом определились два основных направления. Первое - это «печной» висбрекинг (или в печи с сокинг-секцией), в котором высокая температура (480-500 °С) сочетается с коротким временем пребывания (1,5-2 мин.). Второе направление - висбрекинг с выносной реакционной камерой, который, в свою очередь, может различаться по способу подачи сырья в реактор на висбрекинг с восходящим потоком и с нисходящим потоком.

В висбрекинге второго типа требуемая степень конверсии достигается при более мягком температурном режиме (430-450 °С) и длительном времени пребывания (10-15 мин.). Низкотемпературный висбрекинг с реакционной камерой более экономичен, так как при одной и той же степени конверсии тепловая нагрузка на печь ниже. Однако при «печном» крекинге получается более стабильный крекинг-остаток с меньшим выходом газа и бензина, но зато с повышенным выходом газойлевых фракций.

В последние годы наблюдается устойчивая тенденция утяжеления сырья висбрекинга в связи с повышением глубины отбора тяжёлых нефтей с высоким содержанием асфальто-смолистых веществ повышенной вязкости и коксуетности, что существенно осложняет их переработку. Эксплуатируемые отечественные установки висбрекинга несколько различаются между собой, поскольку были построены либо по типовому проекту, либо путём реконструкции установок АТ или термического крекинга. Различаются они по числу и типу печей, колонн, наличием или отсутствием выносной реакционной камеры.

Контрольные вопросы

1. Каковы целевые назначения и разновидности процесса висбрекинга.
2. Принципиальная технологическая схема установки висбрекинга гудрона.
3. Режимные параметры и материальный баланс установки висбрекинга гудрона.

1.5 Коксование

Среди термических процессов наиболее широкое распространение в нашей стране и за рубежом получил *процесс замедленного коксования (ЗК)*, который позволяет перерабатывать самые различные виды ТНО с выработкой продуктов, находящих достаточно применение в различных отраслях народного хозяйства.

Другие разновидности процессов коксования ТНО - периодическое коксование в кубах и коксование в псевдоожиженном слое порошкообразного кокса - нашли ограниченное применение.

Основное целевое назначение УЗК - производство крупно-кускового нефтяного кокса. Наиболее массовыми потребителями нефтяного кокса в мире и в нашей стране являются производства анодной массы и обожжённых анодов для алюминиевой промышленности и графитированных электродов для электросталеплавания. Широкое применение находит нефтяной кокс при изготовлении конструкционных материалов, в производстве цветных металлов, кремния, абразивных (карбидных) материалов, в химической и электротехнической промышленности, космонавтике, в ядерной энергетике и др.

Кроме кокса на УЗК получают газы, бензиновую фракцию и коксовые (газойлевые) дистилляты. Газы коксования используют в качестве технологического топлива или направляют на ГФУ для извлечения пропан - бутановой фракции - ценного сырья для нефтехимического синтеза. Получающиеся в процессе коксования бензиновые фракции (5-16 % масс.) характеризуются невысоким октановым числом (60 по ММ) и низкой химической стабильностью (> 100 г $I_2/100$ г), повышенным содержанием серы (до 0,5 % масс.) и требуют дополнительного гидрогенизационного и каталитического облагораживания. Коксовые дистилляты могут быть использованы без или после гидрооблагораживания как компоненты дизельного, газотурбинного и судового топлив или в качестве сырья каталитического или гидрокрекинга, для производства малозольного электродного кокса, термогазойля и т. д.

Сырьём установок коксования являются остатки перегонки нефти (мазуты, гудроны); производства масел (асфальты, экстракты); каталитических процессов (крекинг-остатки, тяжёлая смола пиролиза, тяжёлый газойль каталитического крекинга) и др. За рубежом, кроме того, используются каменноугольные пеки, сланцевая смола, тяжёлые нефти и др.

Основными показателями качества сырья являются плотность, коксуемость по Конрадсону, содержание серы и металлов и групповой химический состав. Коксуемость сырья определяет, прежде всего, выход кокса, который практически линейно изменяется в зависимости от этого

показателя. При ЗК остаточного сырья выход кокса составляет 1,5-1,6 % от коксующести сырья.

В зависимости от назначения к нефтяным коксам предъявляются различные требования. *Основными показателями качества коксов* являются: содержание серы, золы, летучих компонентов, гранулометрический состав, пористость, истинная плотность, механическая прочность, микроструктура.

По содержанию серы коксы делятся на малосернистые (до 1 %), низкосернистые (до 1,5 %), сернистые (до 4 %) и высокосернистые (выше 4 %); по гранулометрическому составу - на кусковой (фракция с размером кусков свыше 25 мм), «орешек» (фракция 8-25 мм) и мелочь (менее 8 мм); по содержанию золы - на малозольные (до 0,5 %), средnezольные (0,5-0,8 %) и высокозольные (более 0,8 %).

Содержание серы в коксе зависит практически линейно от содержания её в сырье коксования. Малосернистые коксы получают из остатков малосернистых нефтей или подвергнутых гидрооблагораживанию. Как правило, содержание серы в коксе всегда больше её содержания в сырье коксования.

Содержание золы в коксе в значительной мере зависит от глубины обессоливания нефти перед её переработкой.

Название «замедленное» коксование связано с особыми условиями работы реакционных змеевиков трубчатых печей и реакторов (камер) коксования. Сырьё необходимо предварительно нагреть в печи до высокой температуры (470-510 °С), а затем подать в необогреваемые, изолированные снаружи коксовые камеры, где коксование происходит за счёт тепла, приходящего с сырьём.

Поскольку сырьё представляет собой тяжёлый остаток, богатый смолами и асфальтами (то есть коксогенными компонентами), имеется большая опасность, что при такой высокой температуре оно закоксуется в змеевиках самой печи. Поэтому для обеспечения нормальной работы реакционной печи процесс коксования должен быть «задержан» до тех пор, пока сырьё, нагревшись до требуемой температуры, не поступит в коксовые камеры. Это достигается благодаря обеспечению небольшой длительности нагрева сырья в печи (за счёт высокой удельной теплонапряжённости радиантных труб), высокой скорости движения по трубам печи, специальной её конструкции, подачи турбулизатора и т.д.

Опасность закоксовывания реакционной аппаратуры также зависит от качества исходного сырья, прежде всего от его агрегативной устойчивости. Так, тяжёлое сырьё, богатое асфальтенами, но с низким содержанием полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), характеризуется низкой агрегативной устойчивостью, и оно быстро расслаивается в змеевиках

печи, что является причиной коксоотложения и прогара труб. Для повышения агрегативной устойчивости на современных УЗК к сырью добавляют такие ароматизированные концентраты, как экстракты масляного производства, тяжёлые газойли каталитического крекинга, тяжёлая смола пиролиза и др.

Процесс ЗК является непрерывным по подаче сырья коксования и по выходу газообразных и дистиллятных продуктов, но периодическим по выгрузке кокса из камер.

Установки ЗК включают в себя следующие 2 отделения: 1) *нагревательно-реакционно-фракционирующее*, где осуществляется собственно технологический процесс коксования сырья и фракционирование его продуктов; 2) *отделение по механической обработке кокса*, где осуществляется его выгрузка, сортировка и транспортировка.

В зависимости от производительности УЗК различаются количеством и размерами коксовых камер, количеством и мощностью нагревательных печей. На установках первого поколения приняты печи шатрового типа и 2 или 3 камеры коксования с диаметром 4,6 м и высотой 27 м, работающие поочерёдно по одноблочному варианту. УЗК последующих поколений преимущественно являются двухблочными четырёхкамерными, работающими попарно. На современных модернизированных УЗК используются печи объёмно-настильного и вертикально-факельного пламени и коксовые камеры большого диаметра (5,5-7,0 м; высота - 27-30 м). В них предусмотрены высокая степень механизации трудоёмких работ и автоматизация процесса.

По технологическому оформлению УЗК всех типов различаются между собой незначительно и преимущественно работают по следующей типовой схеме: первичное сырьё —> нагрев в конвекционной секции печи —> нагрев в нижней секции ректификационной колонны теплом продуктов коксования —> нагрев вторичного сырья в радиантной секции печи —> коксовые камеры —> фракционирование.

Контрольные вопросы

1. Каковы целевое назначение, разновидности установок замедленного коксования (УЗК) и области применения нефтяных коксов?
2. Принципиальная технологическая схема УЗК, её режимные параметры и материальный баланс.
3. Указать особенности технологии производства игольчатого кокса.

1.6 Производство технического углерода (сажи)

Технический углерод (или сажа) является особой дисперсной формой углерода, получаемой высокотемпературным термоллизом углеводородного сырья (1200-2000 °С).

Основными элементами сажи являются углерод 90-99 %, водород 0,3-0,5 % и кислород 0,1-7 %. В саже может содержаться также до 1,5 % серы и до 0,5 % золы.

Основным наиболее крупнотоннажным потребителем сажи является шинная и резино-техническая промышленность (более 90 % от всего производства сажи). Сажа находит применения также в производстве пластмасс, электротехнической, лакокрасочной, полиграфической и ряде других отраслей промышленности.

Наиболее *важным показателем качества саж* является *дисперсность*, используемая при их маркировке. Дисперсными принято называть материалы, состоящие из весьма малых коллоидных частиц (10-1000 Å (1 Å=0,1 нм)) или близких к ним размеров. Размеры сажевых частиц лежат в пределах от нескольких сотен до нескольких тысяч Å, то есть в пределах размеров коллоидных частиц, поэтому сажу иногда называют «коллоидным углеродом». Из частиц сажи формируются агломераты – рыхлые цепные образования разветвлённой структуры (подобные снегу). Линейные размеры агломератов сажи могут достигать несколько микрон (0,2-0,8 мкм). По строению агломератов и плотности упаковки в них частиц судят о структурности сажи. В производственных условиях её оценивают по маслоёмкости – масляному числу (чем оно больше, тем выше структурность, размеры и рыхлость агломератов сажи).

Маркировка саж основана на способе их производства, виде используемого сырья и величине удельной поверхности.

Первая буква марки саж указывает на способ производства: П - печная; Т - термическая; Д - диффузионная.

Следующая буква означает сырьё: М - жидкое (масло); Г - газовое.

Цифры указывают величину удельной поверхности (ПМ – 1000 (м²/г)).

По влиянию на прочностные свойства и износостойкость резин сажи делятся на активные ($S > 65$ м²/г), полуактивные ($S = 30-50$ м²/г) и малоактивные ($S < 25$ м²/г).

Наиболее массовые марки саж, применяемые при изготовлении шин и резинотехнических изделий – получаемые из термогазойлей (печные сажи) марок: ПМ – 30, ПМ – 50, ПМ – 75 и ПМ – 100.

Кроме дисперсности и структурности о качестве саж судят по таким показателям как *адсорбционная способность, содержание летучих веществ,*

серы, зольность и др. Для некоторых марок оценивают показатели теплофизических свойств, содержание частиц кокса и др.

Сырьём для производства саж в основном являются жидкие нефтепродукты, а также природные и попутные газы. В качестве сырья используется нефтяной термогазойль, антраценовое масло, продукты коксохимии – хризеновая фракция и пековый дистиллят. Жидкое сажевое сырьё представляет собой углеводородные фракции, выкипающие при 200 °С и содержащие значительное количество ароматических углеводородов (60–90 % масс.). Некоторые марки саж получают из газового сырья. Различные виды сырья в разной степени склонны к образованию сажи. Наиболее высокий выход с высокой дисперсностью обеспечивают высокоароматизированные дистиллятные виды сырья с высокой плотностью.

Образование сажи происходит при температурах более 1200 °С. Выход сажи возрастает с увеличением температуры термоллиза и парциального давления углерода.

Единой теории и общепринятых представлений о механизме сажеобразования до настоящего времени нет. Большинство исследователей считают, что этот процесс имеет радикальную природу. Первичным актом сажеобразования считается образование радикала – зародыша. При его взаимодействии с молекулами исходного сырья могут образовываться новые радикалы, но в отличие от обычного цепного радикального процесса молекулярная масса радикала - зародыша сажевой частицы растёт. По мере роста активность укрупнённых радикалов уменьшается и в некоторый момент радикал – зародыш теряет активность (свойства радикала), приобретает свойства физической поверхности и превращается в минимально возможную сажевую дисперсную частицу.

Для неароматических углеводородов образованию сажи всегда препятствует образование ацетиленов.

В процессе сажеобразования лимитирующей стадией является образование радикалов – зародышей, энергия активации которых высока: для аренов она составляет 460–500 кДж/моль, для ацетилена 710–750 кДж/моль.

Основной аппарат процесса получения печной активной сажи – *циклонный реактор*, в котором осуществляются три процесса:

- сгорание топлива (или части сырья) и создание требуемой температуры;
- разложение сырья с образованием сажи;
- охлаждение сажевой смеси с предотвращением протекания побочных процессов.

Контрольные вопросы

1. Применение и характеристика сажи.
2. Сырьё, влияние состава сырья на качество технического углерода (сажи).
3. Теоретические основы получения сажи.
4. Аппаратурное оформление производства технического углерода.
5. Технологическая схема производства сажи.