

## **2 Термические процессы. Термоокислительные процессы**

2.1 Производство нефтяных битумов.

2.2 Производство водорода парокислородной газификацией твёрдых нефтяных остатков.

### **2.1 Производство нефтяных битумов**

*Битум* - одним из наиболее известных инженерно–строительных материалов с давних пор. Его адгезионные и гидрофобные свойства использовались уже на заре цивилизации. В настоящее время области использования битумов - дорожное строительство, изготовление кровельных материалов, строительство зданий и сооружений, для изоляции трубопроводов, применение в лакокрасочной и кабельной промышленности, для заливочных аккумуляторных мастик и др.

Битумы принято классифицировать по назначению на дорожные, кровельные, изоляционные, строительные и специальные. В наибольшем объёме (около двух третьих от общего выпуска) выпускаются дорожные битумы, которые подразделяются на вязкие, предназначенные для выполнения основных дорожно – строительных работ, и жидкие трёх классов (быстрогустеющие – БГ, густеющие со средней скоростью – СГ и умеренногустеющие – МГ), предназначенные для удешевления дорожного строительства.

Жидкие битумы готовят путём разжижения вязких битумов жидким нефтепродуктами (керосины, соляры и др.) с добавлением ПАВ. Далее по количеству потребления идут кровельные битумы, которые подразделяются на пропиточные и покрывные. Значительную долю от общего выпуска составляют битумы, применяемые преимущественно в качестве гидроизоляционного материала. Изоляционные битумы используются в основном для изоляции трубопроводов от грунтовой коррозии.

Элементарный состав битумов:

углерод – 80 – 85 %;

водород – 8 – 11 %;

кислород 0,2 – 4 %;

сера – 0,5 – 7 %;

азот – 0,2 – 0,5 %, а также металлы (никель, ванадий, железо, натрий).

Битумы представляют сложную коллоидную систему, состоящую из асфальтенов, высокомолекулярных смол и масел: асфальтены придают твёрдость и высокую температуру размягчения; смолы повышают

цементирующие свойства и эластичность; масла являются разжижающей средой, в которой растворяются смолы и набухают асфальтены.

Твёрдые битумы характеризуются показателями: твёрдостью – глубиной проникновения стандартной иглы (пенетрацией), температурой размягчения, растяжимостью в нить (дуктильностью), температурой хрупкости, адгезией, а также потерей массы при нагревании и изменением пенетрации после него, температурой вспышки и реологическими свойствами.

Свойства жидких битумов определяются вязкостью, фракционным составом, качеством остатка после отгона фракции до 360 °С (глубиной проникновения иглы, растяжимостью).

*Пенетрация* характеризует глубину проникновения в битумы стандартной иглы при определённых условиях (при 25 °С, нагрузке 1000 Н, прилагаемой в течение 5с). Она составляет (40-60)х0,1 мм.

*Температура размягчения* определяется по методу «кольцо в шаре» (К и Ш), колеблется от 25 до 150 °С.

*Растяжимость (дуктильность)* битума характеризуется расстоянием, на которое его образец можно вытянуть при определённых условиях в нить до разрыва.

*Температура хрупкости* – это температура, при которой плёнка битума, нанесённая на стальную пластинку, даёт трещину при изгибе этой пластинки (от – 2 до – 30 °С). Чем ниже эта температура, тем выше качество битума,. Окисленные битумы имеют меньшую температуру хрупкости, чем остаточные битумы той же пенетрации.

*Вязкость* битумов наиболее полно характеризует их консистенцию при различных температурах применения. При максимальной температуре применения вязкость должна быть как можно выше.

*Адгезию (прилипание)* оценивают по степени покрытия битумом поверхности частиц щебня или гравия после обработки образца в кипящей воде.

Адгезионная способность битума зависит от его химического состава: в присутствии парафина она снижается, поэтому его содержание ограничивается (не более 5 %). С повышением молекулярной массы асфальтенов, входящих в состав битумов, адгезионные его свойства улучшаются.

Для производства нефтяных битумов используют три основных способа:

- 1) концентрирование ТНО (тяжёлые нефтяные остатки) путём их перегонки под вакуумом (остаточные битумы);
- 2) окисление кислородом воздуха различных ТНО (окисленные битумы);

3) компаундирование остаточных и различных ТНО (компаундированные битумы).

Битумы вырабатываются в основном из тяжёлых нефтяных остатков: гудронов, мазутов тяжёлых нефтей, асфальтов деасфальтизации, крекинг – остатков и др. Оптимальным *сырьём для производства битумов* являются остатки из асфальто-смолистых нефтей нафтенного или нафтенно-ароматического основания. Чем выше в нефти отношение асфальтенов (А) к смолам (С) и ниже содержание твёрдых парафинов (П), тем лучше качество получаемых из них битумов и проще технология их производства.

Нефти, из остатков которых вырабатывают битумы должны быть хорошо обессолены. Наличие сернистых и других гетеросоединений в сырье не ухудшает товарных свойств битумов.

При окислении ТНО часть масел (М) превращается в асфальтены. В результате количество смол практически остаётся неизменным, а соотношение А/С и (А+С)/М приближается к оптимальным.

Наибольшее распространение получило ***производство окисленных битумов.***

Основными факторами процесса окисления (окислительной дегидроконденсации) являются температура, расход воздуха, давление.

Чем выше температура окисления, тем быстрее протекает процесс. Но при слишком высокой температуре ускоряются реакции образования карбенов и карбоидов, что недопустимо.

Чем больше вводится в зону реакции воздуха, тем меньше времени требуется для окисления (то есть кислород является инициатором процесса). При слишком большой подаче воздуха температура в реакционной зоне может подняться выше допустимой. Так как реакция окисления экзотермическая, то изменением расхода воздуха можно регулировать температуру процесса.

С повышением давления в зоне реакции процесс окисления интенсифицируется и качество окисленных битумов улучшается благодаря конденсации части масляных паров. В частности, повышается пенетрация битума при одинаковой температуре его размягчения. Обычно давление колеблется от 0,3 до 0,8 МПа.

***Основным аппаратом установок непрерывного действия*** для производства битума является либо *трубчатый реактор*, либо *окислительная колонна*.

Окислительные колонны предпочтительны для производства дорожных битумов, трубчатые реакторы – в производстве строительных битумов. Отдельные установки в своём составе имеют оба аппарата.

***(Знать! Принципиальная технологическая схема установки получения окисленного битума с реакторами колонного и змеевикового типа).***

### **Контрольные вопросы**

1. Классификация битумов.
2. Области применения битумов.
3. Характеристика битумов.
4. Что характеризует пенетрация?
5. Что характеризует температура размягчения?
6. Что характеризует дуктильность?
7. Что характеризует температура хрупкости?
8. Что характеризует вязкость жидких битумов?
9. Как оценивают адгезию?
10. Способы получения нефтяных битумов.
11. Особенности комбинированной установки производства окисленного битума.
12. Аппаратурное оформление установок производства битумов.
13. Технологическая схема получения окисленного битума.

## **2.2 Производство водорода парокислородной газификацией твёрдых нефтяных остатков**

На любом НПЗ при углубленной переработке нефти образуются в больших количествах (около 15-20 % от нефти) твёрдые остатки, такие как асфальты деасфальтизации и гудроны глубокой переработки нефти. Эти остатки не находят достаточного применения. Их производство как сырья для получения продуктов, таких как битумы, пек, связующие углеводородистые материалы, осуществляется в значительно меньших объёмах, чем количество твёрдых нефтяных остатков (ТНО).

Дальнейшая безостаточная переработка нефти может быть осуществлена лишь химической переработкой ТНО с получением синтетических жидких топлив, энергетических или технологических газов, водорода и т.д. Для этих целей применимы давно используемые и отработанные технологические процессы переработки твёрдых горючих ископаемых (углей, сланцев, антрацитов). Из многообразия используемых в углепереработке способов (полукоксование, средне- и высокотемпературное коксование, газификация, гидрогенизация и др.), применительно к нефтепереработке более предпочтительны и эффективны процессы газификации.

Именно посредством газификации ТНО решаются в последние годы проблемы глубокой переработки нефти с получением высококачественных малосернистых моторных и котельных топлив на ряде НПЗ зарубежных стран

(США, Западной Европы и Японии). При этом процессы газификации используются преимущественно для производства водорода, потребность в котором резко возрастает по мере повышения глубины переработки нефти.

**Газификацией называется** высокотемпературный некаталитический процесс взаимодействия органической массы твёрдых или жидких горючих ископаемых с окислителями с получением горючих газов ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ).

В качестве окислителей – газифицирующих агентов – используют кислород, воздух, водяной пар, диоксид углерода и их смеси.

Состав генераторного газа и, следовательно, целевое назначение процессов газификации определяется видом применяемого дутья (т.е. составом газифицирующего агента).

*По виду дутья различают:*

1) процессы паровоздушной (или парокислородовоздушной) газификации, в которых получают азотосодержащий генераторный газ, применяемый как энергетическое топливо или технологический газ для синтеза аммиака (после конверсии оксида углерода и очистки от  $\text{CO}_2$ );

2) процессы парокислородной газификации, в которых получают смесь оксида углерода и водорода с небольшим количеством метана, используемых как химическое сырьё а производстве метанола, синтетических жидких топлив, спиртов и т. п., или получают только ВСГ (водородосодержащий газ) после полной конверсии оксида углерода и очистки от  $\text{CO}_2$ .

*(Впервые промышленная реализация газификации твёрдых топлив была осуществлена в 1835 г. В Великобритании с целью получения вначале так называемого «светильного газа», затем энергетического топлива для тепловых и электростанций, а также технологических газов для производства водорода, аммиака, метанола, альдегидов и спиртов посредством окисисинтеза и синтеза жидких углеводородов по Фишеру и Тропиу. К середине XX в. газогенераторный процесс получил широкое развитие в большинстве промышленно развитых странах мира.*

*Промышленное производство синтетических жидких топлив было освоено в 30-х годах в Германии, которая обладала значительными запасами дешёвых бурых углей. В 1943-1944 г.г. работало 14 промышленных установок, на которых осуществлялась каталитическая гидрогенизация твёрдых горючих ископаемых под давлением. Суммарная производительность этих установок достигала 4 млн. т/год. Кроме того, работали установки по производству углеводородов из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  получаемых при газификации угля, суммарной производительностью около 600 тыс. т/год.*

*В послевоенный период (1946-1952 г.г.) установки по производству жидких и газообразных топлив из твёрдых горючих ископаемых были построены в ряде стран мира.*

*В бывшем СССР в 50-е г.г. работало свыше 350 газогенераторных станций, на которых было установлено около 2500 газогенераторов. Эти станции вырабатывали ежегодно 35 млрд. м<sup>3</sup> энергетических и технологических газов. В последующие годы «нефтяного бума» в мире производство продуктов газификации твёрдых горючих ископаемых из-за утраты конкурентоспособности повсеместно (за исключением ЮАР) было прекращено. Однако в последние годы в связи с сокращением ресурсов нефтяного сырья и газового сырья синтетических топлив начинают вновь рассматриваться как одна из существенных составляющих топливно-энергетического баланса).*

В 90-х годах технология газификации твёрдых горючих ископаемых «проникла» в нефтепереработку. Так, в настоящее время в мире эксплуатируется несколько десятков установок по парокислородной газификации ТНО под названием «Покс», целевым назначением которых является производство водорода для гидрогенизационных процессов глубокой переработки нефти.

При воздействии углерода топлива (ТНО) с газифицирующими агентами (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>) при высокой температуре протекают следующие гетерофазные реакции:

- 1)  $C + O_2 = CO_2 + 394,4 \text{ МДж/ кмоль углерода};$
- 2)  $2 C + O_2 = 2 CO + 218,8 \text{ МДж/ кмоль углерода};$
- 3)  $C + H_2O = CO + H_2 - 132,6 \text{ МДж/ кмоль углерода};$
- 4)  $C + 2 H_2O = CO_2 + 2 H_2 - 89,5 \text{ МДж/ кмоль углерода};$
- 5)  $C + CO_2 = 2 CO - 175,8 \text{ МДж/ кмоль углерода};$
- 6)  $C + 2 H_2 = CH_4 + 87,4 \text{ МДж/ кмоль углерода};$
- 7)  $CO + H_2O = CO_2 + H_2 + 42,4 \text{ МДж/ кмоль углерода}.$

Сочетание всех этих реакций и определяет состав образующего генераторного газа. Газифицирующий агент – кислород – подаётся в процесс в количестве, достаточном для поддержания требуемой температуры газификации (1300 – 1600 °С при жидком золоудалении и 900 – 1000 °С при твёрдом (сухом) золоудалении). Высокий выход целевых компонентов генераторного газа (CO и H<sub>2</sub>) обеспечивается главным образом за счёт реакций (3, 4, 5, 7) с участием преимущественно водяного пара.

Было разработано и внедрено множество вариантов промышленных процессов газификации твёрдых топлив (шахтная, так называемая слоевая газификация). Одним из наиболее эффективных современных способов газификации твёрдых топлив является метод Копперса–Тотцека, заключающийся в проведении процесса в потоке пылевидного топлива.

*(Знать! Схема и принцип работы газогенератора для пылевидного угля системы Копперс-Тотцек).*

Газогенераторы системы Тексако приняты в качестве основного реакционного аппарата и широко распространены в последние годы в процессах газификации твёрдых нефтяных остатков «Покс» с получением водорода для гидрогенизационных процессов глубокой переработки нефти.

В процессе «Покс» для выделения водорода из генераторного газа применяется мембранная технология, что значительно снижает эксплуатационные затраты.

При необходимости значительного сокращения выпуска котельного топлива на НПЗ и решения проблемы дальнейшего углубления переработки нефти возникает «тупиковая» ситуация с утилизацией твёрдых остатков с неприемлемо высоким для каталитических процессов содержанием металлов. Для эффективной переработки таких отходов более целесообразны некаталитические процессы типа «Покс», в которых «избыток» углерода превращается в легко перерабатываемые технологические газы.

Наиболее важные достоинства процессов парокислородной газификации ТНО «Покс»:

- 1) возможность безотходной и экологически эффективной переработки трудно утилизируемых высококонцентрированных нефтяных остатков;
- 2) возможность производства водорода для гидрогенизационных процессов в количестве, полностью обеспечивающем потребность НПЗ при глубокой переработке нефти;
- 3) возможность производства, кроме водорода, технологического газа, состоящего из CO и H<sub>2</sub>, для получения дешёвого метанола – сырья для синтеза высокооктанового компонента автобензинов – метилтретбутилового эфира;
- 4) единственный отход процесса «Покс» - гранулированный шлак с высоким содержанием ванадия и никеля – можно использовать как ценное металлургическое сырьё;
- 5) возможность одновременного использования процессов газификации в качестве природоохранительного объекта на НПЗ с утилизацией концентрированных сточных вод, жидких и твёрдых остатков нефтепереработки.

### **Контрольные вопросы**

1. Что называется газификацией?
2. От чего зависит состав генераторного газа?
3. Классификация процессов газификации по виду дутья.
4. Назначение процессов газификации.
5. Теоретические основы процесса газификации твёрдых остатков.

6. Основной аппарат производства водорода парокислородной газификацией.

7. Принцип работы генератора.

8. Достоинства процессов парокислородной газификации.