

# **Технология вакуумной перегонки мазута (установки ЭЛОУ-АВТ-6)**

## **Лекция 5**

# Технология вакуумной перегонки мазута

Основное назначение установки (блока) ВП мазута топливного профиля — получение вакуум газойля широкого ФС (350... 500 °С), используемого как сырье установок каткрекинга, гидрокрекинга или пиролиза и в нек-рых случаях — термического крекинга с получением дистил. крекинг-остатка, направляемого далее на коксование с целью получения высококачественных нефт. коксов.

В процессах ВП мазута по топливному варианту преим. используют схему однократного испарения, применяя одну сложную рек.колонну с выводом дистиллята фр-й через отпарные колонны или без них.

Принципиальная схема блока ВП мазута установки ЭЛОУ-АВТ-6 приведена на рис.1

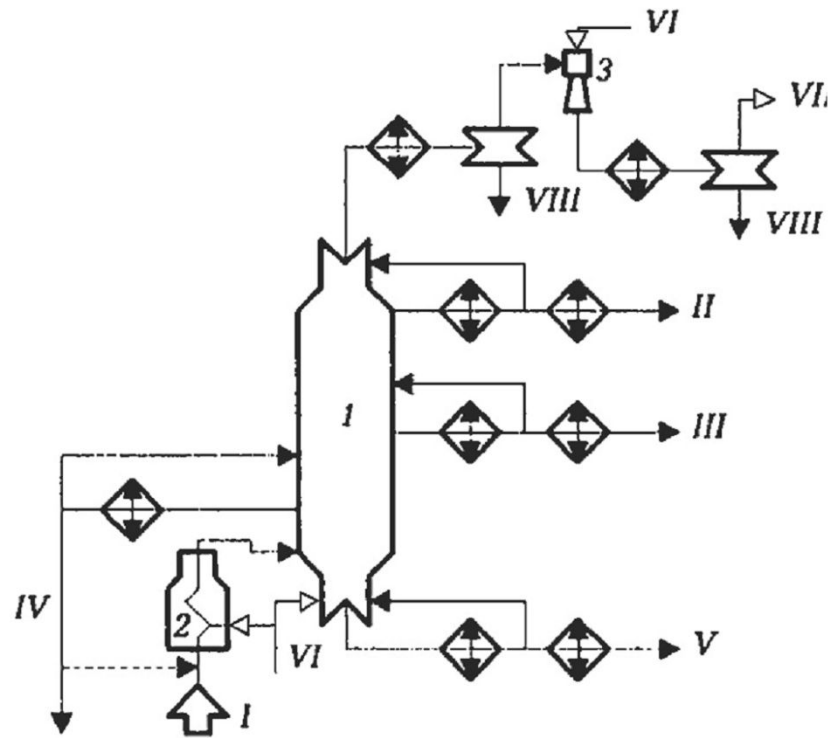


Рис. 1. Принципиальная схема блока ВП мазута установки ЭЛОУ-АВТ-6:  
 1 — вакуумная колонна; 2 — вакуумная печь; 3 — парозежекторный вакуумный насос; I — мазут из АТ;  
 II — легк. вакуум газойль (ВГ); III — ВГ; IV — затемненная фр-я; V — гудрон; VI — вод. пар.; VII — газы разложения; VIII — конд-т (вода или нефтепр-т)

# Технология вакуумной перегонки мазута

Мазут, отбираемый с низа атмосферной колонны блока АТ, прокачивается параллельными потоками через печь 2 в ВК-1. Смесь нефт. и водяных паров, газы разложения (и воздух, засасываемый через неплотн.) с верха вакуумной колонны (ВК) поступают в вакуумсоздающую систему 3. Верхним боковым погоном ВК отбирают фр-ю легк. ВГ (соляр). Часть его после охлаждения в теплообменнике (ТО) возвращается на верх колонны в качве верхнего циркуляционного орошения (ЦО). Вторым боковым погоном отбирают широкую газойлевую (масляную) фр-ю. Часть ее после охлаждения используется как ср. ЦО ВК. Балансовое кол-во целевого продукта вакуум газойля (ВК) после ТО и холодильников выводится с установки и направляется на дальнейшую перераб. С нижней тарелки концентрационной части колонны выводится затемненная фр-я, часть к-рой используется как нижнее ЦО, часть может выводиться с установки или использоваться как рецикл вместе с загрузкой вакуумной печи. С низа ВК отбирается гудрон и после охлаждения направляется на дальнейшую перераб. Часть гудрона после охлаждения в ТО возвращается в низ колонны в кач-ве квенчинга. В низ ВК и змеевик печи, подается вод. Пар.

# Технология вакуумной перегонки мазута

## Технологический режим в вакуумной колонне

$t, ^\circ\text{C}$ :		
Питания		395
Верха		125
Низа		352
Вывода:		
легк. ВГ		195
широкого ВГ		260
затемненной фр-и		300
Давл. наверху (абс.), кПа		8,0

## Характеристика вакуумной колонны

	Диаметр, м	Число тарелок
Верхняя часть	6,4	4
Ср. часть	9,0	10
Нижняя часть	4,5	4

## Материальный баланс блока ВП

	Поступило, % на нефть:	
Мазут		52
	Получено, % на нефть:	
Легкий ВГ		1,2
ВГ		22,0
Гудрон		28,8

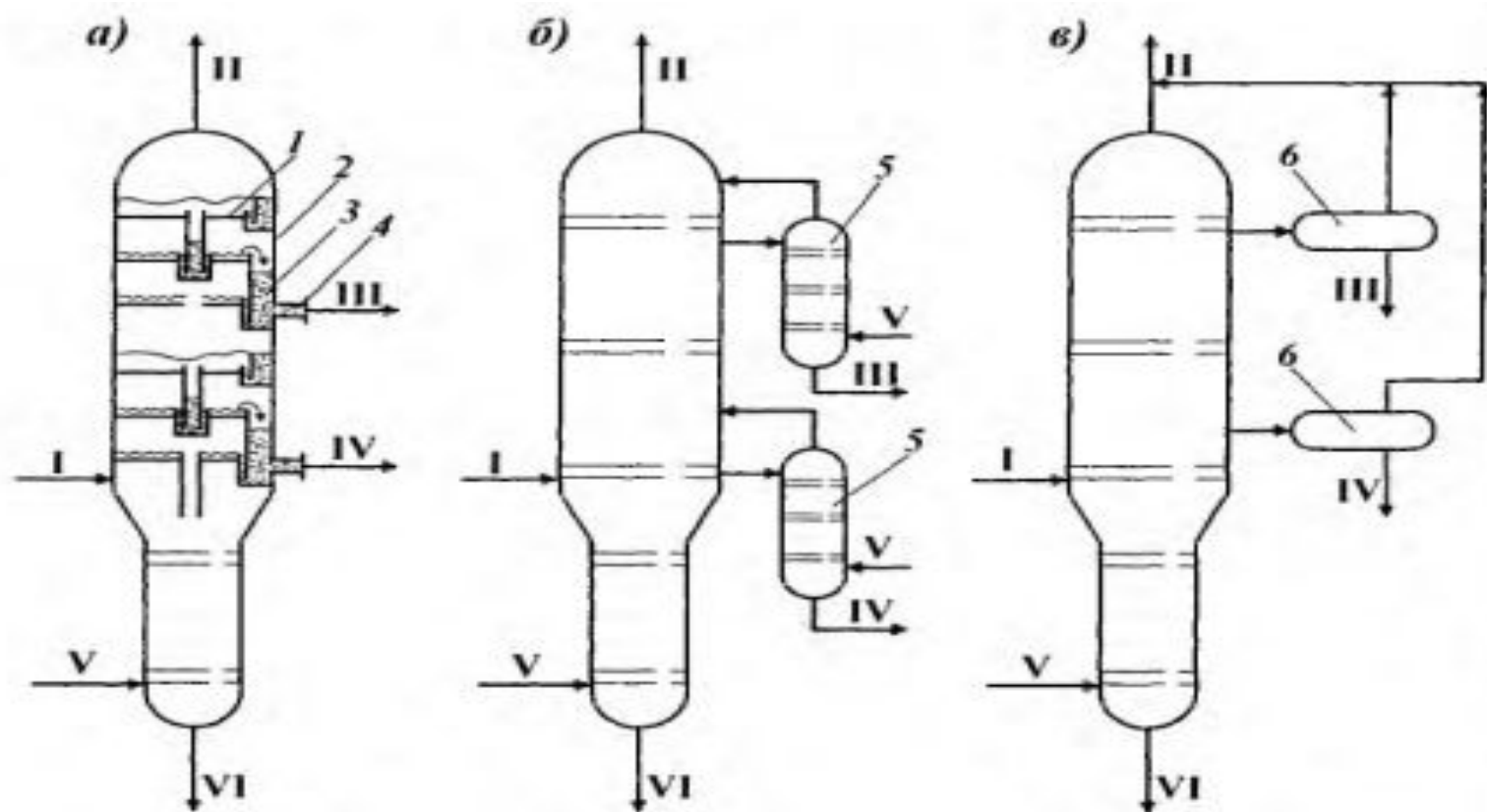


Рис. 3.6. Схема вывода дистиллятов из вакуумной колонны в виде жидкости: *a* — из сливного стакана тарелки, *б* — через отпарные колонны, *в* — через емкость; 1 — тарелка; 2 — корпус колонны; 3 — сливной стакан; 4 — штуцер вывода дистиллята; 5 — отпарная колонна; 6 — емкость; I — мазут; II — пары к вакуумсоздающей аппаратуре; III — первый дистиллят; IV — второй дистиллят; V — водяной пар; VI — гудрон

# Термодеструктивные процессы переработки углеводородного сырья

- ◆ Термическая деструкция углеводородов
- ◆ Химизм термических реакций

# Термическая деструкция углеводородов

К процессам термической деструкции в нефтеперерабатывающей промышленности относят термический крекинг, пиролиза и коксование. Они были разработаны в связи с тем, что топливные фракции, получаемые при первичной перегонке нефти, не всегда имели нужное качество. Подвергать термической обработке можно не только топливные фракции нефти, но и углеводороды, выкипающие при более высоких температурах, например, газойли или мазуты. Это позволяет вовлекать в переработку нефти различного углеводородного состава и получать топливо лучшего качества, чем при простой перегонке нефти.

**Термический крекинг** — высокотемпературная переработка углеводородов нефти с целью получения высококачественного топлива.

Различают **неглубокий термический крекинг (висбрекинг)** при температурах 480—490 °С и давлении 1,5—2,0 МПа для получения котельного топлива за счет снижения вязкости исходного сырья (мазут, гудрон, полугудрон).

**Глубокий термический крекинг** (жидкофазный крекинг) при температурах 500—540 °С и давлении >5,0 МПа применяется для получения бензина с лучшими антидетонационными характеристиками (крекинг-бензина) из бензино-лигроиновых и керосино-газойлевых фракций.

**Высокотемпературный термический крекинг (парофазный крекинг)** при температурах 580—600 °С и давлении 0,2—0,3 Мпа служит для получения бензина с более высоким октановым числом из керосино-газойлевых фракций. Попутно при парофазном крекинге получается большое количество газа, содержащего значительное количество



# Термическая деструкция углеводородов

**Пиролиз** (разложение веществ под действием высоких температур) используется для получения газообразных непредельных углеводородов, в основном этилена и пропилена. Проводят пиролиз при температурах 700—900 °С и давлении 1 — 1,2 МПа. Побочными продуктами пиролиза являются образующаяся смолы пиролиза и предельные газы метан и этан. Из смолы пиролиза извлекают ароматические углеводороды — бензол, толуол, ксилол

Другим направлением пиролиза является получение сажи (углерода технического). Сажа образуется при высокотемпературном пиролизе (1200—2000 °С) углеводородных газов или углеводородных фракций, содержащих значительное количество ароматических углеводородов (60—90 % мас.).

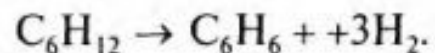
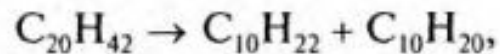
**Коксование** — высокотемпературный процесс получения высококачественного электродного или топливного кокса из нефтяных остатков. Это, как правило, пек, полученный после разгонки смолы пиролиза, мазут, гудрон, полугудрон. Проводят их коксование при температурах 490—520 °С и давлении 0,2—0,6 МПа.

# Термическая деструкция углеводородов

Термическая деструкция углеводородов — это их расщепление, распад на части под действием температур. Однако при термической деструкции в интервале температур 500—900 °С протекают не только реакции распада вещества (I), но одновременно имеют место и реакции его синтеза (II). Условно эти реакции можно разделить на следующие

ОСНОВЕ	Реакции распада вещества		Реакции синтеза вещества
I	Распад (крекинг)	II	Конденсация
	Дегидрирование		Полимеризация
	Деалкилирование		Алкилирование
	Дециклизация		Циклизация непредельных углеводородов

реакции первой группы — это эндотермические реакции, идущие с выделением тепла. Часто вместо одного объема исходного вещества образуется два объема веществ-продуктов. Иногда конечный объем системы увеличивается многократно. Например, реакции крекинга эйкозана и дегидрирования циклогексана:



# Термическая деструкция углеводородов

Реакции группы II идут с уменьшением объема и числа молекул в ходе реакции. Эти реакции можно отнести к реакциям синтеза вещества. Реакции соединения обычно сопровождаются значительным выделением энергии. Причина в том, что в ходе реакций синтеза разрываются менее прочные связи и образуются более прочные. Реакции второй группы являются экзотермическими реакциями, идущими с выделением тепла. Например, реакции полимеризации <sup>бутана</sup>:



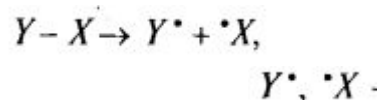
Для процессов, связанных с выделением или поглощением тепла, влияние температуры на изменение свободной энергии системы характеризуется принципом Ле-Шателье. Согласно правилу Ле-Шателье при увеличении температуры для экзотермических реакций равновесие реакции смещается влево и вправо — для эндотермических реакций. Следовательно, для эндотермических реакций необходимо повышать температуру процесса. Такие реакции называют высокотемпературными и их проводят при температурах выше 600 К. Соответственно, для экзотермических реакций температуру процесса необходимо понижать. Такие реакции называют низкотемпературными и проводят при температурах ниже 600 К. Однако несмотря на то, что при термическом крекинге объем системы увеличивается, процесс ведут при повышенном давлении (>5,0 МПа). Это позволяет подавлять реакции глубокого распада, приводящие к повышенному газообразованию, т. е. получению побочного, нецелевого продукта. При термическом крекинге выход жидких целевых продуктов составляет около 70 % мас., а газа — около 15 % мас. Если же целью является получение газообразных продуктов, давление процесса снижают, как, например, в случае парофазного крекинга (0,2—0,3 МПа, выход газа порядка 30 % мас.) или пиролиза (1,0—1,2 МПа, выход газа около 60 % мас.).

# Термическая деструкция углеводородов

## Энергия связей

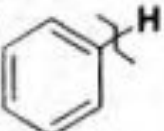
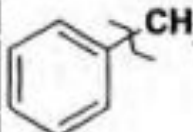
Немаловажным понятием для реакций расщепления является понятие энергии разрыва (диссоциации) связи.

Энергия разрыва связи — это энергия, которую необходимо затратить, чтобы гомолитически разорвать связь между атомами в молекуле. При гомолитическом разрыве пара электронов, принадлежащая ранее двум связываемым атомам, поровну распределяется между ними:



где  $Y-X$  — валентно-насыщенная молекула;  $Y\cdot, \cdot X$  — два свободных радикала. Известно, что связи в молекуле не равноценны (табл. 1). Из таблицы видно, что наименьшей энергией связи обладает связь углерод-гетероатом. Следовательно, на ее разрыв необходимо затратить наименьшее количество энергии, и при термическом, т. е. тепловом, воздействии эта связь будет разрываться первой. Следом будут разрываться связи углерод-углерод в парафинах (распад), нефтенах (дециклизация), будут отрываться боковые цепи в ароматических молекулах (деалкилирование). Самыми прочными углерод-углеродными связями являются ароматические и ацетиленовые связи. Именно поэтому в термических процессах одним из продуктов реакции являются конденсированные ароматические системы, получающиеся по реакциям конденсации ароматических и циклизации непредельных углеводородов (кокс, смола пиролиза, тяжелые смолы парофазного и жидкофазного крекинга).

## Таблица 1. Энергия разрыва связей

Связь	Энергия, кДж/моль	Связь	Энергия, кДж/моль
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{-H}$	373	Нафтенy, C-C	310
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \text{H}$ $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-H}$	394	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-C}_3\text{H}_7$	318
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-H}$	427	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	360
$\text{CH}_3\text{-H}$	431	 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$	381
H-H	435	Ароматические углеводороды, связь C-C в кольце	610
Сульфиды C-S	138	Ацетилен, $\text{C}\equiv\text{C}$	820
Кислоты C-COON	230	Фенолы C-OH	293
Эфиры C-O	376	Амины C-N	334

Таким образом, на величину энергии связи влияет не только принадлежность к тому или иному гомологическому ряду, но и строение молекулы, и местоположение данной связи в молекуле.

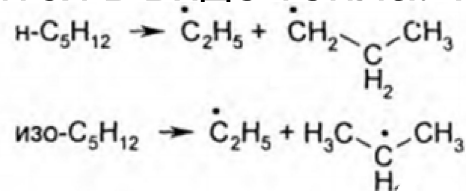
Из вышесказанного можно сделать следующие выводы.

1. В парафиновых углеводородах легче разрываются связи C-C, а в ароматических молекулах связи C-H. Следовательно, при термической деструкции парафиновых углеводородов будут накапливаться легкие жидкие углеводороды и углеводородные газы, а в ароматических углеводородах — продукты конденсации ароматических радикалов, т. е. тяжелые жидкие углеводороды и твердые вещества.
2. При разрыве молекул с длинной углеводородной цепью будут образовываться преимущественно крупные осколки, примерно равной молекулярной массы.
3. В реакциях углеводородов отрыв водорода всегда легче происходит от третичного атома углерода, труднее — от вторичного, еще труднее — от первичного. Наименьшая вероятность отрыва водорода характерна для метана.

# Химизм термических реакций

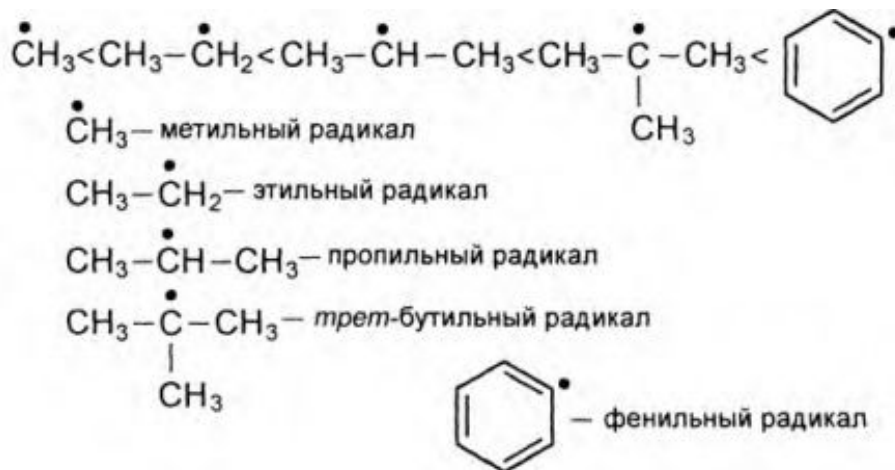
Знание химизма реакций позволяет не только определять набор продуктов реакции и, как следствие, правильно выбирать процессы переработки исходного сырья, но и влиять на скорость протекающих процессов и варьировать состав продуктов переработки. Как правило, термические реакции имеют радикально-цепной характер. Цепными реакциями называются реакции, которые состоят из ряда параллельно-последовательных реакций, в которых участвуют как радикалы, так и валентно-насыщенные молекулы. Их можно объединить в три основные стадии:

- **зарождение цепи**, при котором образуются свободные радикалы, атомы и молекулы, имеющие неспаренный электрон;
- **продолжение цепи** ведущее к образованию продуктов реакции;
- **обрыв цепи**, когда свободные радикалы исчезают. В термических реакциях процессов крекинга, пиролиза, коксования энергия, необходимая для разрыва связей в молекуле одного из реагентов, подводится в виде тепла. Тогда, например, имеем:



# Химизм термических реакций

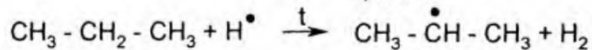
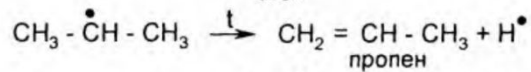
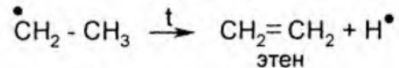
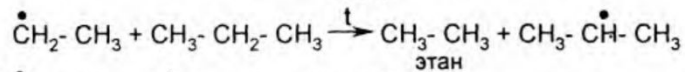
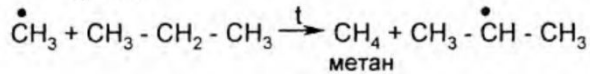
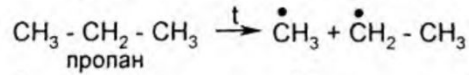
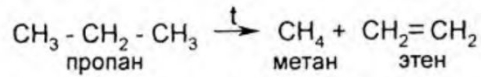
Разрыв происходит таким образом, чтобы в результате образовался наиболее устойчивый радикал. Устойчивость радикалов возрастает в следующем ряду:



Повышение устойчивости радикалов связано со стабилизацией свободного электрона за счет индукционных и мезомерных эффектов в этом радикале. Радикалы, стабилизированные за счет П-сопряжения с ароматической системой связей, являются самыми устойчивыми и в то же время наименее реакционноспособными. Образовавшийся нестабильный радикал, обладая, напротив, наибольшей реакционной способностью, начинает цепь превращений, ведущих к образованию продуктов реакции. Например:



# Химизм термических реакций



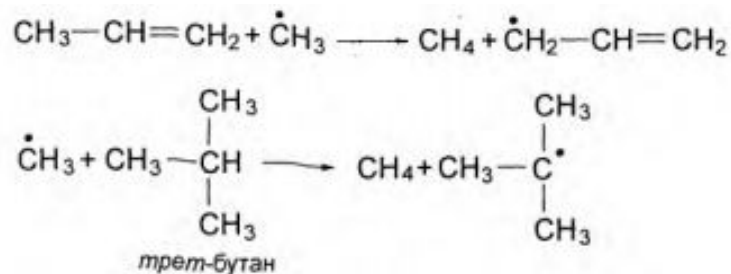
**Обрыв цепи** приводит либо к исчезновению радикалов, либо к образованию нереакционноспособного стабильного радикала. **Квадратичный обрыв** происходит при взаимодействии двух радикалов. Он характерен для жидкофазных реакций:



**Линейный обрыв** цепи чаще встречается при газофазных реакциях. Он происходит при адсорбции активных радикалов на стенке или другой твердой поверхности либо на ингибиторах.

# Химизм термических реакций

**Ингибиторы** — вещества, приводящие к гибели активных радикалов по различным механизмам. Для термических реакций такими веществами могут быть амины, фенолы, органические соединения серы и даже сами углеводороды (олефины), изопарафины и ароматические углеводороды, образующие более стабильные радикалы, чем участвующие в данной цепи реакций.

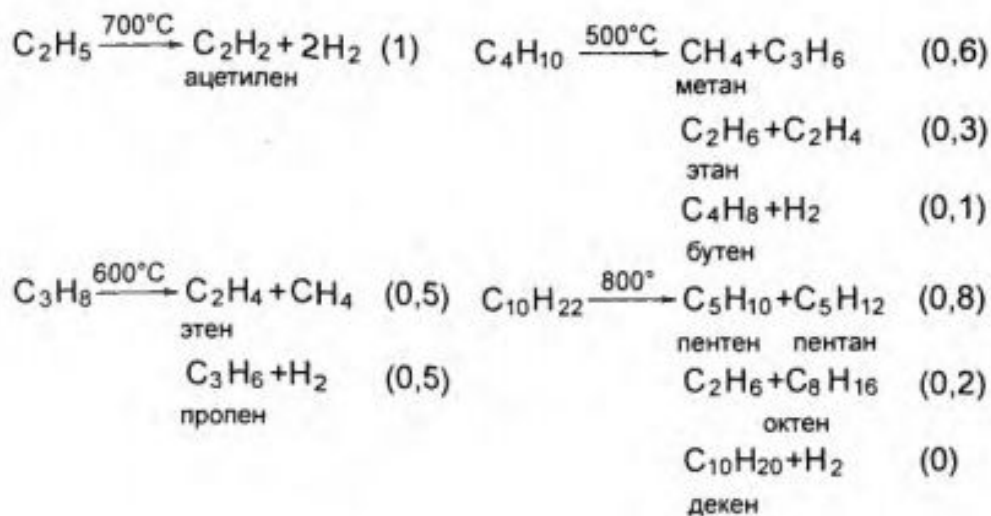


В случае олефина стабилизация радикала происходит за счет мезомерного эффекта (эффекта сопряжения) двойной связи, а в случае изопарафина — индукционного эффекта метильных групп. Однако олефины могут выступать не только как ингибиторы, но и как инициаторы процесса. Инициаторы — вещества, при разложении образующие активную частицу (например, радикал), способную продолжать цепь.

# Химизм термических реакций

## Термический крекинг алканов

Алканы в условиях термического крекинга ( $T < 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), как правило, распадаются с образованием парафина и олефина. Причем, чем больше молекулярная масса алкана, тем ближе к середине молекулы произойдет разрыв. Низкомолекулярные алканы, такие, как этан, пропан и бутан, могут подвергаться реакции дегидрирования. Метан в условиях крекинга не разлагается.

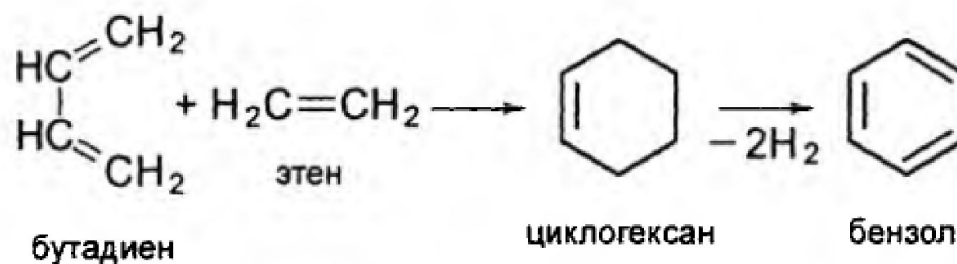


В скобках рядом с реакциями приведена доля продукта по данному направлению.

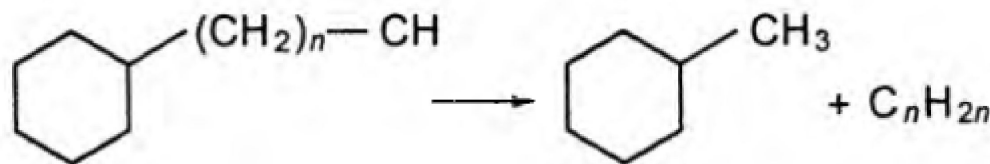
Следует отметить, что при распаде молекулы на неравные осколки углеводород с меньшим молекулярным весом получается предельным, а с большим — непредельным.

# Химизм термических реакций

**Олефины** в термических реакциях в зависимости от условий в основном претерпевают распад на алкены и алкины с меньшей молекулярной массой, но возможны реакции полимеризации и уплотнения, т. е. циклизации с последующей конденсацией

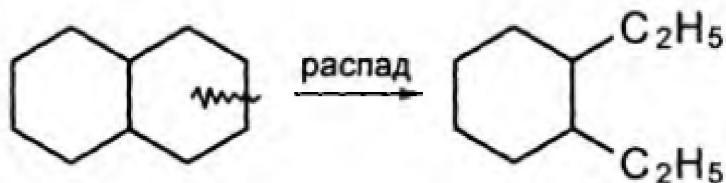


Для **нафтенов** характерны следующие группы реакций: деалкилирование или укорочение боковых парафиновых цепей;

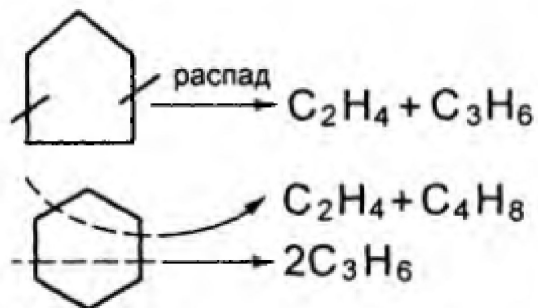


# Химизм термических реакций

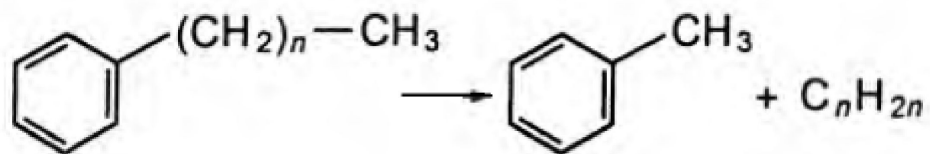
- Дегидрирование нафтенового кольца с образованием циклоолефинов или ароматических углеводородов;
- частичная или полная дециклизация полициклических нафтенов после деалкилирования;



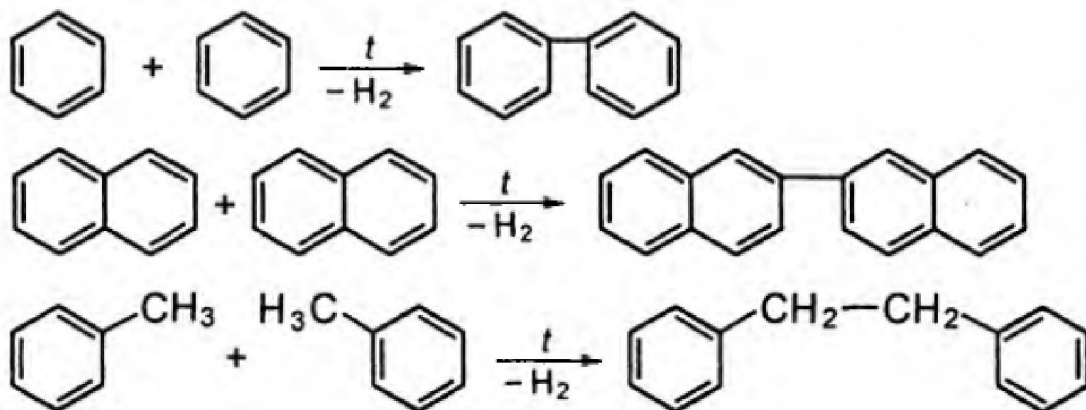
- Распад моноциклических нафтенов на олефины



**Ароматические углеводороды** термически устойчивы и поэтому накапливаются в продуктах термических процессов. Ароматические углеводороды с длинными боковыми цепями способны деалкилироваться с образованием преимущественно монометилованных ароматических углеводородов.



Ароматические углеводороды без заместителей (голаядерные) и ароматические углеводороды с низким числом углеродных атомов в цепи практически не подвергаются распаду. В условиях термических процессов они способны конденсироваться с выделением водорода:



В результате образуются высококонденсированные нелетучие и нерастворимые в хинолине вещества, из которых затем получается твердый углеродистый остаток — кокс или сажа.