**ЛЕКЦІЯ 5.Термолітичні процеси переробки нафтової сировини та вугілля**

5.1. Теоретичні основи термолітичних процесів

5.2. Вплив якості сировини і технологічних параметрів на процес термолізу нафтових залишків

5.3. Технологія сучасних термолітичних процесів переробки нафтової сировини

5.4. Вісбрекінг важкої сировини

5.5. Технологія процесу сповільненого коксування

5.6. Піроліз вугілля

**5.1. Теоретичні основи термолітичних процесів.**

***Типи і призначення термолітичних процесів.*** Під термолітичними процесами розуміють процеси хімних перетворень нафтової сировини - сукупності реакцій крекінгу (розпаду), які здійснюют термічно, тобто без застосування каталізаторів. Основні параметри термолітичних процесів, які впливають на асортимент, матеріальний баланс і якість одержуваних продуктів, - це якість сировини, тиск, температура і тривалість термолізу.

В сучасній нафтопереробці застосовуються:

*Термічний крекінг висококиплячої дистиляту або залишкової сировини* при підвищеному тиску. (2 ... 4 МПа) і температурі 500 ... 540 ° С з отриманням газу і рідких продуктів. З початку виникнення і до середини XX оснлвним призначенням цього процесу було отримання з важкого нафтового залишку додаткової кількості бензинів, які, у порівнянні з прямогонними, мають підвищену детонаційну стійкість (60 ... 65 одиниць по октановому числі за моторним методом), але низькою хімічною стабільністю. З впровадженням і розвитком таких більш ефективних каталітичних процесів, як каталітичний крекінг, каталітичний риформінг, алкілування, процес термічного крекінгу залишкової сировини як спосіб виготовлення бензинів втратив своє промислове значення. У наш час термічний крекінг застосовується переважно як процес термопідготовки дистильованих видів сировини для установок коксування і виробництва термогазойля. Стосовно важкого нафтового залишку промислового значення в сучасній нафтопереробці має лише вісбрекінг, - процес легкого крекінгу з обмеженою глибиною термолізу, що проводиться при зниженому тиску (1,5 ... 3 МПа) і температурою, при якій знижується в'язкость котельного палива.

*Коксування* - тривалий процес термолізу важких залишків або ароматизованих висококиплячих дистилятів при невисокому тиску і температурі 470 ... 540 ° С. Основне цільове призначення коксування - виробництво нафтових коксів різних марок в залежності від якості сировини, що переробляється. Побічні продукти коксування – мало цінний газ, бензини низької якості і газойлі.

*Піроліз* - високотемпературний (750 ... 800 ° С) термоліз газоподібної, легкої або середньо важкої дистильованої вуглеводневої сировини, що проводиться при низькому тиску і є короткотриваоим. Основним цільовим призначенням піролізу є виробництво алкеновмісних газів. У якості побічного продукту при піролізі отримують високоароматизовану рідину широкого фракційного складу з великим вмістом алкенів.

*Процес отримання технічного вуглецю (сажі)* – це виключно високотемпературний (понад 1200 ° С) термоліз важкої високоароматизованої дистильованої сировини, що проводиться при низькому тиску і малій тривалості. Цей процес можна розглядати як жорсткий піроліз, спрямований не на отримання алкеновмісних газів, а на виробництво твердого високодисперсного вуглецю - продукту глибокого термічного розкладу вуглеводневої сировини на складові елементи.

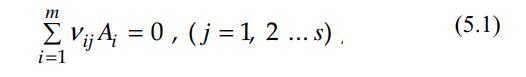
*Процес отримання нафтових пеків* - новий впроваджений в вітчизняну нафтопереробку процес термолізу (карбонізації) важкої дистильованої або залишкової сировини, що проводиться при пониженому тиску., помірній температурі (360 ... 420 ° С) і є довготривалим. Крім цільового продукту - пеку - в процесі отримують гази і гасово-газойлеві фракції.

*Процес отримання нафтових бітумів* - середньо температурний тривалий процес окисної дегідроконденсації (карбонізації) важкого нафтового залишку (гудронів), який проводять при атмосферному тискуі температурі 250 ... 300 °С.

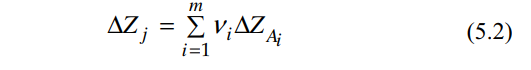
***Основи хімічної термодинаміки термолітичних реакцій вуглеводнів****.* У термолітичних процесах і каталітичних процесах нафтопереробки одночасно і спільно протікають як ендотермічні реакції крекінгу (розклад, дегідрування, деполімеризація, дегідроциклизація), так і екзотермічні реакції синтезу (гідрування, алкілування, полімеризація, конденсація) і частково реакції із малим тепловим ефектом. Про це свідчить та обставина, що в продуктах термолізу (і каталізу) нафтової сировини завжди містяться вуглеводні від низько- до високомолекулярних: від в-та й сухих газів до смоли піролізу, крекінг-залишку і коксу або дисперсного вуглецю (сажі). Залежно від температури, тиску процесу, хімічного складу і молярної маси сировини можливий термоліз з переважанням або реакцій крекінгу, як при газофазному піролізі низькомолекулярнихвуглеводнів, або реакції синтезу, як в рідкофазному процесі коксування важкого нафтового залишку. Часто термолітичні процеси і каталітичні процеси в нафто- і газопереробці проводять з пригніченням небажаних реакцій, що ускладнюють нормальне і тривале функціонування технологічного процесу. Так, гідрогенізаційні процеси проводять в середовищі надлишку водню з метою пригнічення реакцій коксоутворення.

З курсу фізичної хімії відомо, що термодинамічна ймовірність протікання хімічних реакцій, незалежно від того, є вони термічними чи ні або каталітичними (оскільки каталізатор не впливає на рівновагу реакцій), визначається знаком і величиною зміни вільної енергії Гіббса (ΔZ) j-й реакції.

Якщо рівняння будь-якої (j-й) хімічної реакції написати у вигляді



де i - номер хімічної речовини А; j - номер реакції; m - загальне число сполук, що беруть участь в хімічних реакціях Аi, s - число незалежних реакцій; νij–стехіометричний коефіцієнт при Аi в j-й реакції (зі знаком плюс для кінцевих і мінус для вихідних речовин), то зміну вільної енергії Гіббса для цієї реакціїможна розрахувати як:



де ΔZAi - вільна енергія утворення Аi речовини з елементів .

Наприклад, реакція дегідроциклізації н-гексану С6Н14 = С6Н6 + 3Н2, для якої ΔZ j = ΔZ C6H6 + 3 ΔZH2 - ΔZ C6H14

Зміна енергії Гіббса пов'язана з константою рівноваги Кp цієї реакції наступною залежністю:



де R - газова стала; Т - температура, К.

Від’ємне значення ΔZj при температурі Т і тиску р означає, що при цих умовах дана (j-а) хімічна реакція може протікати мимовільно. При цьому чим більше абсолютне значення від’ємної величини ΔZj, тим більша ймовірність протікання реакції і тим більшими будуть рівноважні концентрації її продуктів.

Значення ΔZАj для всіх вуглеводнів залежить від молекулярної структури і суттєво зростає з ростом їх молярної маси і підвищенням температури (крім ацетилену). З цих даних випливає висновок про те, що високомолекулярні вуглеводні, володіючі, у порівнянні з низькомолекулярними, великим запасом енергії утворення ΔZАj термічно менш стабільні і більш схильні до реакцій розпаду, особливо при високих температурах термолізу.

Оскільки в реакціях крекінгу з вихідних високомолекулярних вуглеводнів утворюються низькомолекулярні вуглеводні, а при синтезі навпаки, то ці групи реакцій термолізу повинні відрізнятися не тільки за тепловим ефектам (ендо- та екзотермічні), але і по температурній залежності енергії Гіббса ΔZj. Так, значення ΔZj з ростом температури зменшуються для ендотермічних реакцій крекінгу вуглеводнів і підвищуються для екзотермічних реакцій синтезу. Це означає, що термодинамічна ймовірність протікання реакцій зростає в ендотермічних реакціях крекінгу з підвищенням температури, а в екзотермічних реакціях синтезу - навпаки, при пониженні температури. За цією ознакою реакції крекінгу є термодінамічно високотемпературними, а синтезу - термодінамічно низькотемпературними.

Аналогічний висновок випливає і з принципу Ле-Шательє: підвищення температури сприяє протіканню ендотермічних реакцій зліва направо, а екзотермічних реакцій - в зворотному напрямку.

Для реакцій, що йдуть зі зміною мольності, тобто системи, на стан рівноваги впливає не тільки темиература, але й тиск. Виходячи з принципу Ле-Шательє випливає, що підвищення тиску сприяє протіканню реакцій синтезу, що йдуть зі зменшенням об'єму. Навпаки, для реакцій крекінгу, що йдуть зі збільшенням об'єму, сприятливим є низький тиск. Для реакцій, що протікають без зміни об'єму, таких як ізомеризація або заміщення, тиск не впливає на рівновагу.

Таким чином термодинамічний аналіз дозволяє прогнозувати компонентний склад і підрахувати рівноважні концентрації компонентів в продуктах реакцій в залежності від умов проведення термолітичного процесу, а також каталітичних процесів. Але компонентний склад і концентрації продуктів хімічних реакцій в реальних промислових процесах не завжди збігаються з рез-тами розрахунків.

При проектуванні, математичному моделюванні, оптимізації, науковому дослідженні і вирішенні проблем інтенсифікації хіміко-технологічних процесів прийнято користуватися кінетичними закономірностями хімічних реакцій. Не слід протиставляти хімічну кінетику і хімічну термодинаміку. На основі термодинамічних закономірностей встановлюється в цілому найбільш сприятлива, з точки зору виходу цільового продукту, область протікання хімічних реакцій. Хімічна ж кінетика дозволяє в термодинамічно дозволеній області розрахувати концентрації (не рівноважні, а кінетичні) продуктів реакцій, матеріальний баланс, геометричні розміри реакційних апаратів і оптимізувати технологічні параметри процесів.

***Основні положення механізму термолітичних реакцій нафтової сировини.*** Відзначимо наступні закономірності протікання термолітичних реакцій:

- в основі процесів термолізу нафтової сировини лежать реакції крекінгу (розпаду) і поліконденсації (синтезу), що протікають через проміжні стадії зф радикально-ланцюговим механізмом;

- в реакціях крекінгу провідними є короткоживучі радикали алкільного типу, а поліконденсації - довгоживучі бензильні або фенільні радикали.

Основні висновки по хімізму газофазного термолізу різних класів вуглеводнів зводяться до наступного:

1. Алкани піддаються реакціям розпаду на алкани і алкени. Молярна маса отриманих вуглеводнів постійно знижується за рахунок послідовного крекінгу.

2. Алкени полімеризуються і вступають в реакцію деструктивної полімеризації. У меншій степені виражена реакція деполімеризації. Можлива також реакція циклізації.

3. Циклани і арени зазнають реакції деалкілування алкільних ланцюгів, утворюючи алкани, алкени і циклани з коротким боковим ланцюгом. Шестичленні циклани дегідруються в арени, а останні піддаються поліконденсації, утворюючи високомолекулярні рідкі продукти.

З вищевикладеного випливає, що при термолізі нафтової сировини протікає безліч консекутивних реакцій і утворюються продукти надзвичайно складного складу. Дослідити хід перетворень і кінцеву частку кожного компонента суміші неможливо. Незважаючи на це, знаючи середній склад сировини, можна приблизно прогнозувати груповий (не індивідуальний) склад кінцевих продуктів термолізу.

***Основні закономірності рідкофазного термолізу нафтових залишків****.*

Рідкофазний термоліз має місце в таких термодеструктивних процесах нафтопереробки, як термічний крекінг, вісбрекінг, пекування і коксування важкого нафтового залишку.

З результатів численних досліджень зарубіжних і вітчизняних вчених відзначимо наступні загальновизнані закономірності рідкофазного термолізу нафтової сировини.

1. Термоліз нафтової сировини в рідкій фазі протікає через послідовні або паралельно-послідовні стадії утворення і витрачання проміжних продуктів за схемою:

легкі масла → поліциклічні арени → смоли → асфальтени → карбени → карбоїди → кокс.

На кожній стадії утворюються гази і менш низькомолекулярні рідкі продукти у порівнянні з проміжними продуктами. Так, при термолізі смол утворюються крім асфальтенів масла і гази.

2. При термолізі важкого нафтового залишку мають місце фазові перетворення групових компонентів. Так, при здійсненні процесів термодеструкції з утворенням коксу в коксуючій системі відбувається кілька фазових переходів: перший пов'язаний з утворенням і виділенням з розчину фази асфальтенів, а наступний - із зародженням і осадженням не розчинних в ароматичних розчинниках карбенів, які потім перетворюються в карбоїди і кінцевий твердий продукт - кокс.

3. На інтенсивність (швидкість) термодеструктивних перетворень важкого нафтового залишку істотний вплив дає розчинна здатність дисперсійного середовища, яка визначає значення так званої «порогової» концентрації асфальтенів. Якщо дисперсійне середовище представлено парафіно-циклановими вуглеводнями, що володіють слабкою розчинною здатністю (тобто є «поганим» розчинником), асфальтени випадають з розчину при низьких їх концентраціях. Навпаки, в середовищі «хорошого» розчинника, наприклад поліциклічних аренів або смол, випадання асфальтенів відбувається тільки при перевищенні значення їх порогової концентрації (з показником розчинюючої здатності тісно пов'язане і таке поняття, як «агрегативна стійкість» сировини або реакційного середовища, яке широко застосовується при зв’ясуванні причин і розробці способів захисту проти розшарування і закоксованості змійовиків печей і нових сортів високов'язких палив, в'язких, сполучних матеріалів та ін.).

4. При термолізі важкого нафтового залишку розчинник не тільки служить дисперсійним середовищем, а й реагуючим компонентом. До того ж самі асфальтени полідісперсні не тільки за молекулярною масою, а й за розчинністю в даному розчиннику. У зв'язку з цим в ході рідкофазного термолізу безперервно змінюються хімічний склад і розчинна здатність дисперсійного середовища. У міру збільшення густини і насичення розчину асфальтенами в першу чергу будуть виділятися найбільш високомолекулярні погано розчинні асфальтени, а потім - асфальтени з більш досконалою структурою і кокс.

Зупиняючи процес термолізу на будь-якій стадії, тобто регулюючи глибину перетворення важкого нафтового залишку, можна отримати продукти необхідного ступеню ароматизації або ущільнення, наприклад крекінг-залишок з певним вмістом смол і асфальтенів і помірною кількістю карбенів, кокс з необхідною структурою і анізотропією.

Таким чином, можна зробити висновок, що термолітичні процеси переробки важкого нафтового залишку, особливо коксування, є виключно складні багатофакторні нестаціонарні гетерогенні і гетерофазні дифузійні процеси зі специфічним гідродинамічним, масообмінним і тепловим режимом.

**5.2. Вплив якості сировини і технологічних параметрів на процес термолізу нафтових залишків.**

***Якість сировини.*** На якість продуктів термолізу найбільш суттєво впливає груповий вуглеводневий склад сировини, перш за все вміст поліциклічних аренів. Груповий склад важкого нафтового залишку визначає властивості як дисперсійного середовища, так і дисперсної фази, а також агрегатну стійкість сировини в умовах термолізу. При термолізі ароматизованої сировини асфальтени, які утворюються більш тривалий час знаходяться в об’ємі без осадження в окрему фазу і піддаються глибшим хімічним перетворенням (обрив бокових ланцюжків, утворення великих блоків поліконденсованих ароматичних структур і т. д.). В результаті утворюються більш впорядковані карбоїди і кокс з кращою кристалічною структурою.

Нафтові кокси з високою впорядкованістю, зокрема голчасті, виходять тільки з ароматизованих дистильованих видів сировини з низьким вмістом гетеросполук (дистильований крекінг-залишок, смоли піролізу, важкий газойль каталітичного крекінгу, екстракти масляного виробництва і ін.). У зв'язку з цим в останні роки значну увагу як в Україні, так і за кордоном приділяється проблемі попередньої підготовки сировини для процесу коксування і термополіконденсації.

***Тимчасова залежність при заданих температурах і тиску****.* При термолізі важкого нафтового залишку на початку процесу в результаті радикально-ланцюгових реакцій розпаду і поліконденсації відбувається накопичення в рідкій фазі поліциклічних аренів, смол і асфальтенів (тобто послідовна хімічна «еволюція» групових компонентів). Ознакою послідовності протікання складних реакцій в хімічній кінетиці загально прийнято вважати наявність екстремуму на кінетичних кривих для концентрації проміжних продуктів. При термолізі важкого нафтового залишку такі екстремуми є для поліциклічних аренів, асфальтенів і карбенів. Надалі в міру накопичення в системі проміжних продуктів ущільнення відбуваються два фазових переходи в рідкому середовищі. Спочатку з карбонізуючого розчину при досягненні порогової концентрації виділяється фаза асфальтенів, потім в цьому середовищі зароджується фаза анізотропної кристалічної рідини - мезофаза. Остання тривала термічна обробка асфальтенів в розчині в молекулярно-диспергованому стані сприяє більш повному відщепленню бічних замісників і підвищенню частки ароматичного вуглеводню в структурі молекул асфальтенів. Це створює передумови до формування мезофази з більш досконалою структурою, що, в свою чергу, призводить при подальшій термообробці до поліпшення кристалічної структури кінцевого продукту - коксу.

*Вплив температури*. Оскільки значення енергії активації окремих реакцій термолізу суттєво відрізняються між собою, то температура як параметр управління процесом дозволяє не тільки забезпечити необхідну швидкість термолізу, але перш за все регулювати співвідношення між швидкостями розкладу і укрупнення і, що особливо важливо, між швидкостями реакцій поліконденсації, тим самим регулювати властивості фаз і умови кристалізації мезофази. При цьому регулюванням тривалості термолізу представляється можливим обривати на необхідній стадії «хімічну еволюцію» в залежності від цільового призначення процесу. З позицій отримання коксу з кращою впорядкованістю структури коксування сировини доцільно проводити при оптимальній температури. При зниженій температури зважаючи на малу швидкість реакції деструкції в продуктах термолізу переважатимуть нафтено-ароматичні структури з короткими алкільними ланцюгами, які перешкоджатимуть наступним реакціям укрупнення і формування мезофази. При температурі вище оптимальної швидкість реакції деструкції і поліконденсації різко зростають. Внаслідок миттєвого утворення великого числа центрів кристалізації коксуючий шар швидко втрачає пластичність, в результаті чого утворюється дисперсна система з переважанням дрібних кристалів. Виникаючі при цьому зшиванння і зв'язки між сусідніми кристалами ускладнюють переміщення і ріст ароматичних структур. Більш упорядкована структура коксу получається при середній (оптимальній) температурі коксування (= 480 ° С), коли швидкість реакції деструкції і ущільнення порівняна з кінетикою зростання мезофази. Коксівний шар при цьому більш тривалий час залишається пластичним, що сприяє формуванню великих сфер мезофази і більш правильних кристалітів коксу.

*Вплив тиску.* Тиск в термодеструктивних процесах слід розглядати як параметр, який значно впливає на швидкість газофазних реакцій, на фракційний і груповий вуглеводневий склад як газової, так і рідкої фаз реакційної суміші, тим самим і дисперсійного середовища. Остання обставина зумовлює, в свою чергу, відповідну зміну швидкостей утворення і витрати, а також молекулярної структури асфальтенів, карбенів і карбоїдів. Аналіз великої кількості експериментальних даних свідчить, що в процесі термолізу нафтових залишків з підвищенням тиску:

- майже пропорційно зростають швидкості радикально-ланцюгових газофазних реакцій розпаду з переважним утворенням низькомолекулярних газів, в результаті зростає вихід Н2 і газів С1-С4, а вихід суми летких продуктів знижується;

- за рахунок підвищення ролі фізичної конденсації низькомолекулярної частини продуктів термолізу в дисперсійному середовищі збільшується вміст алкано-цикланових вуглеводнів - висаджувачів асфальтенів. При цьому гранична (відповідно І рівноважна) концентрація асфальтенів знижується, вони раніше випадають в другу фазу. В результаті вихід карбоїдів зростає майже пропорційно тиску. Збільшення виходу карбоїдів можливо також за рахунок їх утворення , минаючи стадію утворення асфальтенів, наприклад адсорбцією поліциклічних аренів на поверхні мезофази;

- концентрації поліциклічних аренів, смол і асфальтенів з ростом тиску термолізу змінюються незначно;

- при термолізі нафтових залишків з високим вмістом поліциклічних аренів з ростом тиску дещо покращується кристалічна структура карбоїдів.

***Коефіцієнт рециркуляції.*** Газойлева фракція коксування містить в своєму складі близько 30 ... 40% поліциклічних аренів. Тому рециркуляція цієї фракції дозволяє ароматизувати і підвищити агрегатну стійкість вторинної сировини і поліпшити умови формування надмолекулярних утворень і структуру коксу. Однак надмірне підвищення коефіцієнту рециркуляції призводить до зниження продуктивності установки за первинною сировиною і та коксом і до зростання експлуатаційних витрат. Підвищений коефіцієнт рециркуляції (1,4 ... 1,8) виправданий лише в разі виробництва високоякісного, наприклад голчастого, коксу. Процеси коксування прямогонних остаточно вказаних видів сировини рекомендується проводити з низьким коефіцієнтом або без рециркуляції газойлевої фракції.

**5.3 Технологія сучасних термолітичних процесів переробки нафтової сировини.**

***Термічний крекінг дистильованої сировини****.* Як вже зазначалося раніше, процес термічного крекінгу важкого нафтового залишку в останні роки в світовій нафтопереробці практично втратив своє «бензиновиробниче» значення. У наш час цей процес отримав нове призначення - термопідтовка дистильованих видів сировини для установок коксування і виробництва термогазойля- сировини для наступного отримання технічного вуглецю (сажі).

У якості сировини установки термокрекінгу дистилятної сировини переважно використовують ароматизовані висококиплячі дистиляти: важкий газойль каталітичного крекінгу, важку смолу піролізу і екстракти селективної очистки масел.

При термокрекінгу дистильованої сировини за рахунок переважного протікання реакцій дегідроконденсації аренів, що утворюються при крекінгу парафіно- цикланових вуглеводнів, а також за рахунок тих, що містяться у вихідній сировині, відбувається подальша ароматизація сировини.

Основними цільовими продуктами термокрекінгу є термогазойль (фракція 200 ... 480 ° С) і крекінг-залишок - сировина установок сповільненого коксування - з метою отримання високоякісного коксу, наприклад голчастої структури. В процесі отримують також газ і бензинову фракцію.

Найбільш важливими показниками якості термогазойля є індекс кореляції, вмісту сірки, коксованість, фракційний склад, в'язкість і температура застигання.

Споживачі сажевої сировини пред'являють підвищені вимоги до його ароматизованості і густини. У термогазойлі обмежуються коксованість, зольність і вміст смолисто-асфальтенових рідин.

Крім термічної ароматизації індекс кореляції термогазойля можливо значно підвищити шляхом вакуумної перегонки продукту (від 90 до 150 і вище). При цьому одночасно з підвищенням якості термогазойля відбувається збільшення його виходу майже вдвічі. У зв'язку з цим на ряді вітчизняних нафтопереробних заводів установки термокрекінгу дистильованої сировини були дообладнані вакуумною колоною.

За технологічним оформленням установки термокрекінгу практично мало чим відрізняються від своїх попередників - установок двопічного крекінгу нафтових залишків бензинового профілю. Це пояснюється тим, що в зв'язку з втратою бензиновиробничого призначення крекінг-установок з'явилася можливість для використання їх без суттєвої реконструкції за новим призначенням, перейнявши при цьому багатий досвід багаторічної експлуатації таких нелегких в управлінні процесів. Причому перехід на дистильовану сировину, яка вигідно відрізняється від залишкової меншою схильністю до закоксовування, значно полегшує експлуатацію установок термокрекінгу дистильованої сировини.

На сучасних установках термокрекінгу дистильованої сировини збережений принцип дворазового селективного крекінгу вихідної сировини і рециркулюючих середніх фракцій крекінгу, що дозволяє досягти необхідної глибини ароматизації термогазойля.

Принципова технологічна схема установки термічного крекінгу дистильованої сировини для виробництва вакуумного термогазойля представлена на мал. 5.1.

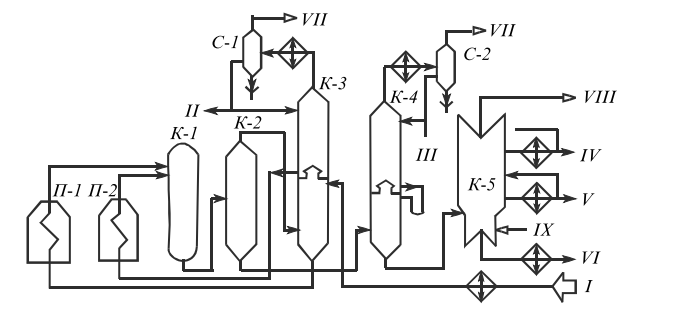


Рис. 5.1. Принципова технологічна схема установки термокрекінгу дистильованої сировини: I - сировина; II - бензин на стабілізацію; III - важкий бензин з колони К-4; IV - вакуумний відгін; V - термогазойль; VI – крекінг-залишок; VII - гази на газофракціонуючій установці; VIII - гази і вакуумна перегонка до вакуумної системі; IX – вакуумна перегонка.

Установка складається з наступних секцій: реакторне відділення, що включає печі крекінгу важкої (П-1) і легкої сировини (П-2) і виносну реакційну колону (К-1); відділення розділення продуктів крекінгу, яке включає випарники високого (К-2) і низького (К-4) тиску для відділення крекінг-залишку, комбінована ректифікаційною колоною високого тиску (К-3), вакуумна колона (К-5) для відбору вакуумного термогазойля і важкого крекінг-залишку і газосепараторів (С-1 і С-2) для відділення газу від нестабільного бензину.

Вихідну сировину після нагрівання в теплообміннику подають в нижню секцію К-3. Вона розділена на дві секції напівглухою тарілою, яка дозволяє перейти в верхню секцію тільки парам. Продукти конденсації пари крекінгу у верхній секції накопичуються в акумуляторі (кишені) всередині колони. Потоки важкої і легкої сировини, що відбираються відповідно з низу і з аккумулятора К-3, подають в змійовики ТП П-1 і П-2, де нагрівають до температури відповідно 500 і 550 °С і далі направляють для поглиблення крекінгу в виносну реакційну камеру К-1. Продукти крекінгу потім подають у випарник високого тиску К-2, крекінг-залишок і термогазойль через редукційний клапан - в випарник низького тиску К-4, а гази і пари бензино-гасових фракцій - в К-3.

Поступаючі і зверху К-3 і К-4 гази і пари бензинової фракції охолоджують в конденсаторі-холодильнику і подають в газосепаратори С-1 і С-2. Гази направляють на розділення на газофракційну установку, а бензини - на стабілізацію.

Крекінг-залишок, виведений з низу К-4, піддають вакуумній перегонці в К-5 на вакуумний термогазойль і вакуум-відігнаний дистильований крекінг-залишок.

Нижче наводяться основні технологічні показники установки термокрекінгу дистильованої сировини з отриманням вакуумного термогазойля:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Апарат** | **t, °С** | **Тиск, МПа** |
| Піч П-1:  вхід  вихід | 390…410  490…500 | 5,0…5,6  2,2…2,8 |
| Піч П-2:  вхід  вихід | 290…320  530…550 | 5,0…6,0  2,3…2,9 |
| Реакційна камера К-1:  верх  низ | 495…500  460…470 | 2,0..2,6  — |
| Випарник високого тиску К-2:  верх  низ | 450…460  430…440 | 1,0…1,3  — |
| Ректифікаційна колона К-3:  верх  акумулятор  низ | 180…220  300…330  390…410 | —  0,9…1,3  — |
| Випарна колона низького тиску К-4:  верх  низ | 170…200  400…415 | —  0,25…0,40 |
| Вакуумна колона К-5:  вхід  верх  низ | 305…345  70…90  300…320 | 0,007…0,013  —  — |

Матеріальний баланс установки термокрекінгу дистильованої сировини при отриманні серійного I і вакуумного II термогазойлів наступний (в % маси):

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | I | II |
| Газ | 5,0 | 5,0 |
| Головка стабілізації бензину | 1,3 | 1,3 |
| Стабільний бензин | 20,1 | 20,1 |
| Термогазойль | 24,2 | 52,6 |
| Дистильований крекінг-залишок | 48,3 | 19,9 |
| Втрати | 1,1 | 1,1 |

**5.4. Вісбрекінг важкої сировини.**

Найбільш поширений прийом поглиблення переробки нафти - це вакуумна перегонка мазуту і роздільна переробка вакуумного газойля (каталітичний крекінг і гідрокрекінг) і гудрону. Добутий гудрон, особливо в процесі глибоковакуумної перегонки, безпосередньо не може бути використаний через високу в'язкість. Для отримання товарного котельного палива з таких гудронів без їх переробки потрібна велика витрата дистильованих розріджувачів, що зводить практично нанівець досягнуту вакуумну перегонку поглиблення переробки нафти. Найбільш простий спосіб неглибокої переробки гудронів - це ***вісбрекін***г з метою зниження в'язкості, що зменшує витрати розчинника на 20 ... 25% маси, а також відповідно загальну кількість котельного палива. Зазвичай сировиною для вісбрекінгу є гудрон, але можлива і переробка важких нафт, мазутів, навіть асфальтів процесів деасфальтезації. Вісбрекінг проводять при менш жорстких умовах, ніж термічний крекінг, внаслідок того, що, по-перше, переробляють більш важку, отже, легше крекінгуючу сировину; по-друге, допустима глибина крекінгу обмежується початком коксоутворення (t =440 ... 500 ° С, тиску 1,4 ... 3,5 МПа).

Дослідженням встановлено, що в міру збільшення тривалості (тобто поглиблення) крекінгу в'язкість крекінг-залишку спочатку інтенсивно знижується, досягає мінімуму і потім зростає. Екстремальний характер зміни залежності в'язкості залишку від глибини крекінгу можна пояснити наступним чином. У вихідній сировині (гудроні) основним носієм в'язкості є нативні асфальтени «пухкої» структури. При малих глибинах перетворення зниження в'язкості зумовлюється утворенням в результаті термодеструктивного розпаду бічних аліфатичних структур молекул сировини більш компактних рухливих вторинних асфальтенів меншої молярної маси. Послідовне зростання в'язкості крекінг-залишків пояснюється утворенням продуктів ущільнення - карбенів і карбоїдів. Вважається, що більш інтенсивному зниженню в'язкості крекінг-залишку сприяє підвищення температури при відповідному скороченні тривалості вісбрекінгу. Цей факт свідчить про те, що температура і тривалість крекінгу в повному обсязі взаємозамінні між собою. Цей висновок випливає також з даних про те, що енергія активації для реакцій розпаду значно вища, ніж реакцій ущільнення. Отже, не може бути повної аналогії в матеріальному балансі, і особливо за складом продуктів між різними типами процесів вісбрекінгу. В останні роки в розвитку вісбрекінгу в нашій країні і за кордоном виділились два основні напрямки. Перший - це «пічний» (або вісбрекінг в печі з сокінг-секцією), в якому висока температура (480 ... 500 ° С) поєднується з коротким часом перебування (1,5 ... 2 хв). Другий напрямок - вісбрекінг з виносною реакційною камерою, який, в свою чергу, може відрізнятися за способом подачі сировини в реактор на вісбрекінг з висхідним потоком і з низхідним потоком.

У вісбрекінгу другого типу необхідна степінь конверсії досягається при більш м'якому температурному режимі (430 ... 450 ° С) і тривалому часі перебування (10 ... 15 хв). Низькотемпературний вісбрекінг з реакційною камерою економічніший, так як, при одній і тій же степені конверсії теплове навантаження на піч нижче. Однак при «пічному» крекінгу виходить більш стабільний крекінг-залишок з меншим виходом газу і бензину, але зате з підвищеним виходом газойлевих фракцій. В останні роки спостерігається стійка тенденція обважнення сировини вісбрекінгу в зв'язку з підвищенням глибини відбору дистильованих фракцій і притягненням в переробку залишків більш важких нафт з високим вмістом смолисто-афальтенових речовин підвищеної в'язкості і коксованості, що істотно ускладнює їх переробку. Експлуатовані вітчизняні установки вісбрекінгу дещо відрізняються між собою, оскільки були побудовані або за типовим проектом, або шляхом реконструкції атмосферних трубчатих установок або термічного крекінгу. Розрізняються вони по числу і типу печей, колон, наявністю або відсутністю виносної реакційної камери. Принципова технологічна схема типової установки пічного вісбрекінгу продуктивністю1 млн т гудрону приведена на рис. 5.2.

Залишкову сировину (гудрон) прокачують через теплообмінник, де нагрівають за рахунок тепла утворюваних продуктів до температури 300 °С і направляють в нагрівальні-реакційні змієвики паралельно працюючих печей. Продукти вісбрекінгу виводять з печей при температурі 500 ° С, охолоджують подачею квенчінгу до температури 430 ° С і направляють в нижню секцію РК К-1. З верху цієї колони відводять парогазову суміш, яку після охолодження і конденсації в конденсаторах-холодильниках подають в газосепаратор С-1, де розділяють на газ, воду і бензинову фракцію. Частину бензину використовують для зрошення верху К-1, а балансову кількість направляють на стабілізацію.

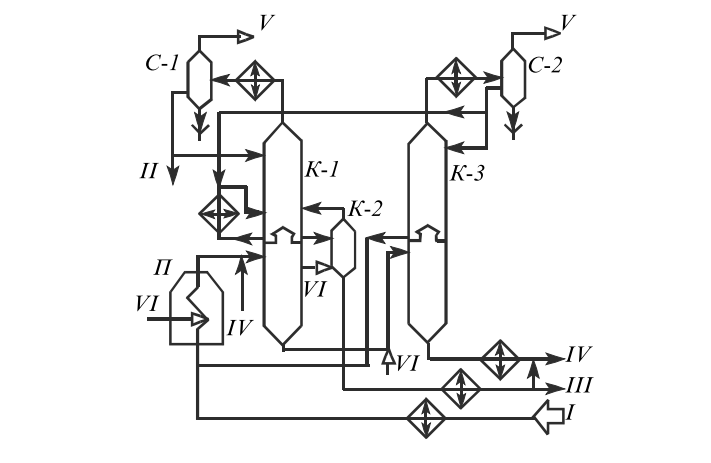


Рис. 5.2. Принципова технологічна схема установки вісбрекінгу гудрону: I - сировина; II - бензин на стабілізацію; III - гасово-газойлева фракція; IV – вісбрекінг-залишок; V - гази ; VI – водяна пара.

З акумулятора К-1 через відпарну колону К-2 виводять фракцію легкого газойля (200 ... 350 ° С) і після охолодження в холодильниках направляють на змішування з вісбрекінг-залишком або виводять з установки. Частину легкого газойля використовують для створення проміжного циркуляційного зрошення К-1.

Кубова рідина з К-1 самочинно надходить в колону К-3. За рахунок зниження тиску з 0,4 до 0,1 ... 0,05 МПа і подачі водяної пари в перетікання з К-1 в К-3 відбувається відпарювання легких фракцій.

Парогазова суміш, що виводиться з верху К-3, після охолодження і конденсації надходить в газосепаратор С-2. Гази з нього направляють до форсунок печей, а легку флегму повертають в колону К-1.

З акумулятора К-3 виводять важку флегму, яку змішують з вихідним гудроном і направляються в печі. Залишок вісбрекінгу з низу К-3 після охолодження в теплообміннику і холодильниках виводять з установки.

Для запобігання закоксування реакційних змійовикових печей в них передбачують подачу турбулізатора – водяної пари на ділянці, де температура потоку досягає 430 ... 450 ° С.

***Вісбрекінг з вакуумною перегонкою***. На ряді нафтопереробних заводів шляхом реконструкції установок термічного крекінгу розроблена і освоєна технологія комбінаційного процесу вісбрекінгу гудрону і вакуумної перегонки крекінг-залишку на легкий і важкий вакуумний газойль і важкий вісбрекінг-залишок. Цільовим продуктом процесу є важкий вакуумний газойль, що характеризується високою густиною (940 ... 990 кг / м3), що містить 20 ... 40% поліциклічних вуглеводнів, який може використовуватися як сировина для отримання високоіндексних термогазойлів або електродного коксу, а також в якості сировини процесів каталітичного крекінгу або гідрокрекінгу і термічного крекінгу як без, так і з попередньою гідроочисткою. Легкий вакуумний газойль використовується переважно як розчинник важкого гудрону. У важкому вісбрекінг-залишку концентровані поліциклічні арени, смоли і асфальтени. Тому цей продукт може знайти застосування як пек, зв’язуючий і в’яжучий матеріал, не окислений бітум, компонент котельного палива і суднового палива, і сировину коксування. Для підвищення степеня ароматизації газойльових фракцій і скорочення виходу залишку вісбрекінгу доцільно проводити при максимальній можливо ​​високій температурі і скороченому часу перебування. Комбінування вісбрекінгу з вакуумною перегонкою дозволяє підвищити глибину переробки нафти без застосування вторинних каталітичних процесів, скоротити вихід залишку на 35 ... 40%. Нижче наведені матеріальний баланс (в% мас) комбінованого процесу вісбрекінгу і вакуумної перегонки гудрону західно-сибірської нафти:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | **Вісбрекінг** | **ВБ з вакуумн. перегон.** |
| Газ | 3,7 | 3,0 |
| Головка стабілізації | 2,5 | 2,5 |
| Бензин | 12,0 | 8,5 |
| Вісбрекінг-залишок | 81,3 | — |
| Легкий вакуумний газойль | — | 6 |
| Важкий вакуумний газойль | — | 20 |
| Вакуумн. вісбрекінг-залишок | 0,5 | 29,5 |
| Втрати | 0,5 | 0,5 |

**5.5. Технологія процесу сповільненого коксування.**

Серед термічних процесів найбільш широке використання в нашій країні і за кордоном отримав процес сповільненого коксування, який дозволяє переробляти найрізноманітніші види важкого нафтового залишку з виробленням продуктів, що знаходять застосування в різних галузях народного господарства. Інші різновиди процесів коксування важкого нафтового залишку (періодичне коксування в кубах і коксування в псевдозрідженому шарі порошкоподібного коксу) в термоконтактному коксуванні знайшли обмежене застосування. Тут розглядаються тільки установки сповільненого коксування.

*Основне цільове призначення установки сповільненого коксування* - виробництво крупнокускового нафтового коксу. Найбільш масовими споживачами нафтового коксу в світі і в нашій країні є виробницва анодної маси і обпалених анодів для алюмінієвої промисловості і графітованих електродів для електросталеплавлення. Широке застосування знаходить нафтовий кокс при виготовленні конструкційних матеріалів, при виготовленні кольорових металів, кремнію, абразивних (карбідних) матеріалів, в хімічних і електротехнічних промисловостях, космонавтиці, ядерній енергетиці та ін.

Крім коксу на установці сповільненого коксування отримують гази, бензинову фракцію і коксові (газойлеві) дистиляти.

Гази коксування використовують в якості технологічного палива або направляють на газофракцйну установку для вилучення пропан-бутанової фракції - цінної сировини для нафтохімічного синтезу.

Отримуючі в процесі коксування бензинові фракції (5 ... 16% маси) характеризуються невисокими октановими числами (≈ 6.0 по ММ) і низькою хімічною стабільністю, підвищеним вмістом сірки (до 0,5% мас.), і потрібно їх додаткове гідрогенізаційне і каталітичне облагороджування.

Коксові дистиляти можуть бути використані без або після гідрооблагороджування як компоненти дизельного палива, газотурбінного палива і суднового палива або в якості сировини каталітичного крекінгу або гідрокрекінгу, для виробництва малозольного електродного коксу, термогазойлю і ощо.

Процес сповільненого коксування протягом XX ст. і в наш час залишається одним із засобів поглиблення переробки нафти, що зумовлюється як великою потребою в коксі, так і відсутністю дешевих каталітичних методів переробки важкого нафтового залишку через високий вмісту в них металів, які отруюють каталізаторів. Загальна світова потужність установок сповільненого коксування нині становить ~ 140 млн т / рік, що еквівалентна виробленню ~ 40 млн т / рік коксу. При цьому в США, де нафтопереробка характеризується найбільш високим показником в світі по глибині переробки нафти, зосереджено 70% від світової потужності сповільненого коксування.

На нафтопереробних заводах США найбільш поширена схема, що поєднує процеси коксування і гідрооблагороджування дистилятів коксування.

Сировиною установок коксування є залишки перегонки нафти - мазути, гудрони; виробництва масел - асфальти, екстракти; термокаталітичних процесів – крекінг-залишок, важка смола піролізу, важкого газойлю каталітичного крекінгу та ін. Крім того, за кордоном використовують кам'яновугільні пеки, сланцеву смолу, важкі нафти з бітуминосних пісків та ін.

Основними показниками якості сировини є густина, коксованість по Конрадсону, вміст сірки і металів, і груповий хімічний склад. Коксованість сировини визначає насамперед вихід коксу, який практично лінійно змінюється в залежності від цього показника. При сповільненому коксуванні залишкової сировини вихід коксу складає 1,5 ... 1,6 від коксованості сировини.

Залежно від призначення до нафтових коксів пред'являють різні вимоги. Основними показниками якості коксів є вміст сірки, золи, летких, гранулометричний склад, пористість, справжня щільність, механічна міцність, мікроструктура і ін.

За вмістом сірки кокси ділять на:

-малосірчисті (до 1%);

-середньосірчисті (до 1,5%);

-сірчисті (до 4%);

-високосірчисті (вище 4,0 %).

За гранулометричн складом на:

-кусковий (фракція з розміром шматків понад 25 мм);

-«горішок» (фракція 8 ... 25 мм);

- дрібний (менше 8 мм).

За вмістом золи на:

-малозольні (до 0,5%);

-середньозольні (0,5 ... 0,8%);

-високозольні (більше 0,8%).

Вміст сірки в коксі залежить майже лінійно від вмісту її в сировині коксування. Малосірчисті кокси отримують із залишків малосірчистих нафт або підданих гідрооблагороджувань. Як правило, вміст сірки в коксі завжди більше її вмісту в сировині коксування.

Вміст золи в коксі в значній мірі залежить від глибини знесолення нафти перед її переробкою

Кокси сповільненого коксування поділяють на марки в залежності від розмірів шматків: К3-25 - кокс з розміром шматків понад 25 мм, К3-8 - від 8 до 25 мм К3-0 - менше 8 мм. Кокси, отримані коксуванням в кубах, поділяються на марки в залежності від вихідної сировини і призначення: крекінговий електродний, піролізний електродний і піролізний спеціальний. Характеристика цих коксів приведена в табл. 5.1.

Таблиця 5.1 - **Основні характеристики нафтових коксів.**

У нашій країні установки сповільненого коксування експлуатуються з 1955 р потужністю 300, 600 і 1500 тис. т / рік по сировині. Середній вихід коксу на вітчизняних установках сповільненого коксування нині становить близько 20% маси на сировину (в США ~ 30,7% мас.), в той час як на деяких передових нафтопереробних заводах, вихід коксу значно вищий (30,9% мас.). Низький показник по виходу коксу на багатьох установках сповільненого коксування зумовлений низькою коксівністю сировини, що переробляється, оскільки на коксування направляєтся переважно гудрон з низькою температурою початку кипіння (<500 ° С), що пов'язано з незадовільною роботою вакуумної колони атмосферно-вакуумної трубчатки, а також з тим, що часто через брак сировини в переробку втягується значна кількість мазуту.

Назва «уповільнене» в даному процесі коксування пов'язана з особливими умовами роботи реакційних змійовиків трубчастої печі і реакторів (камер) коксування. Сировину необхідно попередньо нагріти в печі до високої температури (470 ... 510 ° С), а потім подати в необігріваючі, ізольовані ззовні коксові камери, де коксування відбувається за рахунок тепла, що приходить з сировиною.

Оскільки сировина є важким залишком, багатим смолами і асфальтенами (тобто коксогенними компонентами), є велика небезпека, що при такій високій температурі вона закоксується в змієвиках самої печі. Тому для забезпечення нормальної роботи реакційної печі процес коксування повинен бути «затриманий» до тих пір, поки сировина, нагрівшись до необхідної температури, надійде в коксові камери. Це досягається завдяки забезпеченню невеликої тривалості нагріву сировини в печі, високій швидкості руху по трубах печі, спеціальній її конструкції, подачі турбулізатора і т. д. Небезпека закоксування реакційної апаратури, крім того, залежить і від якості вихідної сировини, перш за все від його агрегатної стійкості. Так, важка сировина, багата асфальтенами, але з низьким вмістом поліциклічних аренів, характеризуєся низькою агрегатною стійкістю, і швидко розшаровується в змієвиках печі, що є причиною коксовідкладень і прогару труб. Для підвищення агрегатної стійкості на сучасних установках сповільненого коксування до сировини додають такі ароматизовані концентрати, як екстракти масляного виробництва, важкого газойля каталітичного крекінгу, важку смолу піролізу і ін.

Процес сповільненого коксування є безперервним по подачі сировини на коксування і виходу газоподібних і дистильованих продуктів, але періодичним з вивантаження коксу з камер. Установки сповільненого коксування включають в себе два відділення: нагрівально-реакційно-фракціонуючі, де здійснюється власне технологічний процес коксування сировини і фракціонування його продуктів, і відділення по механічній обробці коксу, де здійснюється його вивантаження, сортування і транспортування.

Залежно від продуктивності установки сповільненого коксування розрізняються кількістю і розмірами коксових камер, кількістю і потужністю нагріваючих печей. На установках першого покоління прийняті печі шатрового типу і 2 або 3 камери коксування з ∅ 4,6 м і висотою 27 м, що працюють по черзі по одноблочному варіанті. Установки сповільненого коксування останніх поколінь переважно є двоблокові чотирикамерні, що працюють попарно. На сучасних модернізованих установках сповільненого коксування використовуються печі об'ємно-настильного і вертикально-факельного полум'я і коксові камери більшого діаметра (5,5 ... 7,0 м, висота - 27 ... 30 м). У них передбачені висока степінь механізації трудомістких робіт і автоматизації процесу.

За технологічним оформленням установки всіх типів розрізняються між собою незначно і переважно працюють за наступною типовою схемою: первинна сировина → нагрів в конвекційній секції печі → нагрів в нижній секції ректифікаційної колони теплом продуктів коксування → нагрів вторинної сировини в радіантній секції печі → коксові камери → фракціонування.

***Технологічна схема установки сповільненого коксування.*** На мал. 5.3 представлена ​​принципова технологічна схема нагрівальних-реакційно-фракціонуючих секцій двоблочної установки сповільненого коксування.

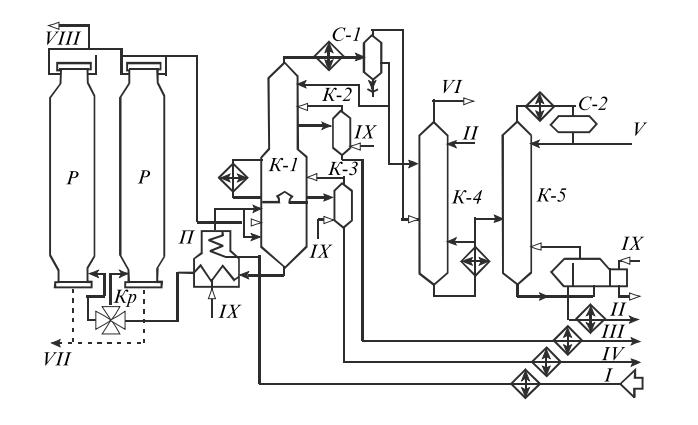


Рис. 5.3. Принципова технологічна схема двохблочної установки сповільненого коксування:I - сировина; II - стабільний бензин; III – легкий газойль; IV – важкий газойль; V - головка стабілізації; VI - сухий газ; VII - кокс; VIII - пари відпарки камер; IX – вакуумна перегонка

Сировину - гудрон або крекінг-залишок (або їх суміш) нагрівають в теплообміннику і конвекційних змієвиках печі і направляють на верхню каскадну тарілку колони К-1. Частину сировини подають на нижню каскадну тарілку для регулювання коефіцієнту рисайкла, під нижню каскадну тарілку цієї колони - гарячі гази і пари продуктів коксування з коксових камер. В результаті контакту сировини з висхідним потоком газів і парів продуктів коксування сировина нагрівається (до t ​​390 ... 405 °С), при цьому низькокиплячі його фракції випаровуються, а важкі фракції парів конденсуються і змішуються з сировиною, утворюючи так звану вторинну сировину.

Вторинну сировину з низу колони К-1 забирають печним насосом і направляють в реакційні змієвики печей (їх дві, працюють паралельно), розташовані в радіантній їх частині. У печах вторинна сировина нагрівається до 490 ... 510 ° С і надходить через чотирьохходові крани двома паралельними потоками в 2 працюючі камери; 2 інші камери в цей час знаходяться в циклі підготовки. Входячи вниз камер, гаряча сировина поступово заповнює їх; так як об’єм камер великий, час перебування сировини в них також значний і там відбувається крекінг сировини. Пари продуктів коксування безперервно йдуть з камер в К-1, а більш важкий залишок затримується в камері. Рідкий залишок поступово перетворюється в кокс.

Фракціонуюча частина установки сповільненого коксування включає основну ректифікаційну колону К-1, відпарні колони К-2 і К-3, фракціонуючий абсорбер К-4 для деетанізації газів коксування і колону стабілізації бензину К-5.

К-1 розділяють напівглухою тарілкою на 2 частини: нижню, яка є як би конденсатором змішування, а не відгонною секцією колони; і верхню, що виконує функцію концентраційної секції ректифікаційної колони. У верхній частині К-1 здійснюють розділення продуктів коксування на газ, бензин, легкий і важкий газойль в К-1 температурний режим регулюється верхньою гідроочисткою і проміжним циркуляційним зрошенням. Легкий і важкий газойль виводять через відпарні колони відповідно К-2 і К-3.

Гази і нестабільний бензин з сепаратора С-1 направляють в фракціонуючий абсорбер К-4. У верхню частину К-4 подають охолоджений стабільний бензин, в нижню частину підводять тепло за допомогою кип'ятильника з паровим простором. Зверху К-4 виводять сухий газ, а знизу - насичений нестабільний бензин, який піддають стабілізації в колоні К-5, де від нього відганяють головку, що складається з пропан-бутанової фракції. Стабільний бензин охолоджують, очищають від сірчистих сполук лужною промивкою і виводять з установки.

Коксові камери працюють за циклічним графіком. У них послідовно чергуються цикли: коксування, охолодження коксу, вивантаження його і розігрів камер. Коли камера заповниться приблизно на 70 ... 80% по висоті, потік сировини за допомогою перемикаючих кранів переводять в іншу камеру. Заповнену коксом камеру продувають водяною парою для видалення рідких продуктів і нафтових парів. Видалені продукти поступають спочатку в К-1. Після того як температура коксу знизиться до 400 ... 405 ° С, потік парів відключають від колони і спрямовувати в скрубер (на малюнку не показаний). Водяною парою кокс охолоджують до 200 ° С, після чого в камеру подають воду.

Підготовчі операції установки сповільненого коксування займають 24 ... 34 год. На відміну від безперервних нафтохімічних процесів, в реакційних камерах установок сповільненого коксування хімічні перетворення здійснюються в нестаціонарному режимі з періодичними коливаннями параметрів процесу, температури і часу. Тривалість термолізу в рідкій фазі змінюється від максимального значення з початку заповнення камери до мінімального моменту перемикання на підготовчий цикл. На характер зміни температурного режиму по висоті і перетині камери впливає ендотермічний сумарний процестермолізу, а також величина втрат тепла в навколишнє середовище. Ця обставина обумовлює мінливість якості продуктів коксування за часом, в тому числі коксу по висоті камери. Так, верхній шар коксу характеризується високою пористістю, низькою механічною міцністю і високим вмістом летючих речовин (тобто кокс недококсований). Встановлено, що найбільш міцний кокс з низьким вмістом летких речовин знаходиться в середині по висоті і перетині камери.

**5.6. Піроліз кам’яного вугілля**

Під терміном піроліз кам'яного вугілля прийнято розуміти сукупність процесів, що відбуваються при нагріванні вугілля за умови відсутності яких-небудь реагентів. Проте останніми роками під піролізом кам'яного вугілля стали мати на увазі також і процеси, що відбуваються з дією якого-небудь додаткового реагенту (так звані гідропіроліз і окислювальний піроліз). Часто під терміном піроліз розуміють і процедуру газифікації вугілля, хоча це не зовсім вірно, оскільки при цьому також використовуються додаткові реагенти. Термічна переробка кам'яного вугілля широко застосовується для отримання різних вуглецевих твердих матеріалів, і рідких і газоподібних продуктів. У зв'язку з цим, залежно від призначення кінцевих продуктів піролізу, початковою сировиною для переробки може бути практично будь-яке вугілля. Це дуже зручно, оскільки усе видобуте вугілля може йти на переробку, а не на завод по переробці твердих побутових відходів.

Процеси піролізу кам'яного вугілля застосовувалися людством ще з кінця XVIII ст. У той час вугілля переробляли для отримання таких матеріалів як: кам'яновугільний кокс, використовуваний в металургії; збагачене вугілля для бездимного спалювання в печах; світильний газ, використовуваний для освітлення вулиць. Зрозуміло, що технологія і процес піролізу кам'яного вугілля відтоді практично не змінилася, а ось устаткування, використовуване для цього процесу, навпаки, удосконалилося. Сьогодні, в результаті тривалої еволюції апаратних і технічних рішень, процес піролізу вугілля відрізняється досить високими енергетичними і екологічними показниками.

Проте, в теж самий час слід враховувати і той факт, що продукти піролізу вугілля, особливо рідкі, містять у своєму складі великі кількості органічних сполук, які містять кисень, азот і сірку. З цієї причини рідкі продукти піролізу вугілля не можуть бути використані в якості синтетичного аналога рідкого вуглеводневого палива без додаткового очищення. Тому термічну переробку вугілля досить рідко використовують для отримання рідкого синтетичного палива в якості кінцевого продукту піролізу.

Слід згадати, що піроліз кам'яного вугілля здійснюється в різних температурних інтервалах. Вибір температури піролізу залежить типу продуктів, які необхідно отримати зрештою. Низькотемпературний піроліз (чи полукоксование) зазвичай робиться при 500 —  600 градусів за шкалою Цельсія, а високотемпературний піроліз (чи як його ще називають, коксування) - робиться при 900 —  1100 градусів за шкалою Цельсія. Під час цього процесу цьому протікають наступні групи хімічних реакцій :

1. Деполімеризація органічної маси кам'яного вугілля з утворенням органічних молекул меншою молекулярною масою.

2. Вторинні реакції перетворень продуктів, що утворюються в процесі піролізу, серед яких : кондеконденсация, полімеризація, ароматизація, алкіліровання.

Обидві групи хімічних реакцій протікають як послідовно, так і паралельно. Кінцевим підсумком сукупності цих термохімічних перетворень є утворення рідких газоподібних і твердих продуктів.

При піролізі кам'яного вугілля отримують твердий кокс, який сьогодні використовується в основному в таких галузях як чорна і кольорова металургія. Кокс є досконалішим твердим паливом, ніж кам'яне вугілля, тому саме його використовують для виплавки металів. Проте кокс, хоча він і є основним продуктом піролізу кам'яного вугілля, не це далеко найцінніше, що можна витягнути з цієї природної копалини. Побічним продуктом цього процесу є парогазова суміш, яка містить безліч хімічних сполук. Цю суміш шляхом конденсації розділяють на рідку і газоподібну складову, з яких, у свою чергу, можна отримати більш ніж 250 хімічних сполук. Основним рідким продуктом піролізу кам'яного вугілля є кам'яновугільна смола - чорний рідкий продукт, що є складною сумішшю органічних сполук. З кам'яновугільної смоли шляхом подальшої переробки отримують нижче вказані речовини.

Феноли —  органічні сполуки ароматичного ряду, в молекулах яких гідроксильні групи OH пов'язані з атомами вуглецю ароматичного кільця. Більшість одноатомних фенолів за нормальних умов є безбарвними кристалічними речовинами з невисокою температурою плавлення і характерним запахом. Феноли малорастворимы у воді, добре розчиняються в органічних розчинниках, токсичні, при зберіганні на повітрі поступово темніють в результаті окислення. Фенол C6H5OH (карболова кислота) - безбарвна кристалічна речовина на повітрі окислюється і стає рожевою, при звичайній температурі обмежено розчинимо у воді, вище 66 °C змішується з водою у будь-яких співвідношеннях. Фенол - токсична речовина, викликає опіки шкіри, є антисептиком.

Нафталін —  С10Н8 тверда кристалічна речовина з характерним запахом. У воді не розчиняється, але добре розчинимо у бензолі, ефірі, спирті, хлороформі. Фізичні властивості: Щільність 1,14 г/см3, температура плавлення 80,26 °C, температура кипіння 217,7 °C, розчинність у воді приблизно 30 мг/л, температура спалаху 79-87 °C, температура самозаймання 525 °C, молярна маса 128,17052 г/міль. Нафталін важлива сировина хімічної промисловості : застосовується для синтезу фталевого ангідриду, тетраліну, декаліну, різноманітних похідних нафталіну. Похідні нафталіну застосовують для отримання барвників і вибухових речовин, в медицині, як інсектицид мілі в побуті. Великі монокристали застосовуються в якості сцинтиляторів для реєстрації іонізуючих випромінювань. Може використовуватися для створення синтетичних аналогів каннабиноидов.

Антрацен —  безбарвні кристали, tпл 218° C. Нерозчинний у воді, розчинний в ацетонітріле і ацетоні, при нагріванні розчиняється у бензолі. Хімічні властивості: За хімічними властивостями схожий з нафталіном (легко нитруется, сульфується і т. д.), але відрізняється від нього тим, що легше вступає в реакції приєднання і окислення. Антрацен може фотодимеризоваться під дією УФ випромінювання. Це призводить до істотної зміни властивостей речовини. У димері є два ковалентні зв'язки, утворені в результаті [2+2] циклоприсоединения. Димер розпадається назад на дві молекули антрацену при нагріванні або при УФ опроміненні з довжиною хвилі нижче 300 нм. Оборотна димеризация і фотохромізм - основа для потенційного використання моно- і полизамещенных антраценів. Реакція чутлива до кисню. У більшості інших реакцій антрацену також атакується центральне ядро, як найбільш активне.

Гетероциклічні сполуки —  органічні сполуки, що містять цикли, до складу яких разом з вуглецем входять і атоми інших елементів. Можуть розглядатися як карбоциклічні з'єднання з гетерозаместителями (гетероатомами) в циклі. Найбільш різноманітні і добре вивчені ароматичні азотвмісні гетероциклічні сполуки. Граничні випадки гетероциклічних з'єднань - з'єднання, що не містять атомів вуглецю в циклі, наприклад, пентазол. Реакційна здатність: Особливості реакційної здатності гетероциклічних з'єднань в порівнянні з їх карбоциклічними аналогами обумовлюються саме такими гетерозамінниками. Гетероатомами найчастіше виступають елементи другого періоду (N, O) і S, рідше - Se, P, Si та ін. елементи. Як і у разі карбоциклічних з'єднань, найбільш специфічні властивості гетероциклічних з'єднань проявляють ароматичні гетероциклічні сполуки (гетероароматичні з'єднання).На відміну від атомів вуглецю карбоциклічних ароматичних сполук, гетероатоми можуть віддавати в ароматичну систему не лише один (гетероатоми пиридинового типу), але і два (гетероатоми пиррольного типу) електрони. Гетероатоми пиррольного типу зазвичай входять до складу пятичленных циклів (пірол, фуран, тіофен). У одному гетероциклі можуть поєднуватися обидва типи гетероатомів (імідазол, оксазол). Особливості реакційної здатності гетероароматических з'єднань визначаються розподілом електронної щільності в циклі, яка, у свою чергу, залежить від типів гетероатомів і їх електронегативності.

Технічні оливи. Проблеми екологічної безпеки : При попаданні технічних олій у воду на поверхні її утворюється стійка плівка (оскільки олії мають щільність нижче щільності води, нерастворимы в ній і хімічно стойки), що перешкоджає насиченню води киснем (аерації), призводячи до загибелі водних мешканців. Попадання олій на землю також веде до засихання рослин (наприклад, давно відомий народний спосіб знищення небажаних дерев - поливши останніх відпрацьованим моторним мастилом), дощових черв'яків, інших організмів. Таким чином, сильна токсична дія олій на природу у поєднанні з їх широким застосуванням створює гостру проблему утилізації і переробки технічних олій, а також суворішого дотримання правил при їх експлуатації і транспортуванні. Тут потрібно помітити про повторну переробку і використанню технічних олій, яка зараз існує. В першу чергу потрібно згадати про регенерацію і вторинне використання трансформаторних олій (при обліку, що парк трансформаторів досить великий). Відпрацьовані моторні мастила використовуються як паливо - ряд фірм випускають для цього спеціальні печі.

Синтетичне паливо —  вуглеводневе паливо, яке відрізняється від звичайного палива процесом виробництва, тобто, отримуване шляхом переробки початкового матеріалу, який до переробки має непідходящі для споживача характеристики. Як правило, цей термін відноситься до рідкого палива, отриманого з твердого палива або з газоподібного палива.

Однак, варто відзначити той факт, що отримуються шляхом піролізу кам'яного вугілля масла і рідке паливо є непридатними для використання в двигунах внутрішнього згоряння, оскільки вони містять в своєму складі багато домішок. З цієї причини дані продукти піролізу для подальшого використання потребують додаткової очистки. А це суттєво збільшує собівартість даних продуктів піролізу, роблячи їх виробництво не дуже рентабельним. Газоподібним продуктом піролізу кам'яного вугілля є так званий піролізний газ, який представляє собою суміш горючих газів і різних хімічних сполук. У багатьох країнах світу піролізний газ сьогодні використовується як альтернативне джерело енергії, в першу чергу, теплової. Якщо для нас ця технологія досить нова, то в деяких європейських країнах піролізний газ вже давно став звичним паливом. Крім цього, піролізний газ так само як і кам'яновугільну смолу можна використовувати і для отримання різних хімічних сполук. Так, з даного газу виділяють бензол, фенол та інші речовини.

Таким чином процес коксування є комплексною енергохімічною переробкою вугілля. У зв'язку з постійним подорожчанням високоякісного коксівного вугілля, важливою проблемою коксохімічної промисловості є разширению сировинної бази коксування (з використанням менш діфіцітних низькоякісних вугілля) і разширення хімічного крила коксування з отриманням цінного хімічної сировини і калорійного газу.