


Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт нефти и газа

Базовая кафедра химии и технологии природных энергоносителей и
углеродных материалов

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

 В. П. Твердохлебов

подпись


« 21 » 06 2016 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

240100.62 «Химическая технология»

Исследование зависимости углеводородного состава бензинов
коксования от технологических параметров процесса


Научный руководитель

 21.06.2016
подпись, дата

К.Х.Н., доцент
должность, ученая степень

Е. И. Лесик
инициалы, фамилия

Выпускник

 21.06.16
подпись, дата

К. К. Миллер
инициалы, фамилия


Консультант:

Экспериментальная часть
наименование раздела

 21.06.16
подпись, дата

С.С. Косицына
инициалы, фамилия

Нормоконтролер

 21.06.2016
подпись, дата

Е. И. Лесик
инициалы, фамилия

Красноярск 2016


Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт нефти и газа

Базовая кафедра химии и технологии природных энергоносителей и
углеродных материалов

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

 В. П. Твердохлебов

подпись

«10» 05 2016 г.

ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ
в форме бакалаврской работы

Студенту Миллеру Константину Константиновичу

Группа НБ 12-08 Направление (специальность) 240100.62
Химическая технология

Тема выпускной квалификационной работы: Исследование зависимости углеводородного состава бензинов коксования от технологических параметров процесса.

Утверждена приказом по университету № 6141/0 от 10.05.2016 г.

Руководитель ВКР Е.И. Лесик, доцент, кандидат химических наук

Исходные данные для ВКР: учебная и научная литература, интернет-ресурсы

Перечень разделов ВКР: Реферат. Содержание. Введение. Обзор и анализ научно-технической литературы. Экспериментальная часть. Анализ зависимостей, выявленных в ходе обработки результатов эксперимента. Заключение. Список сокращений. Список использованных источников

Перечень графического материала: Презентация 17 слайдов.

Руководитель ВКР

подпись

Задание принял к исполнению

подпись



Е. И. Лесик

К.К. Миллер

« 10 » мая 2016 г.

Реферат

Бакалаврская работа по теме «Исследование зависимости углеводородного состава бензинов коксования от технологических параметров процесса» содержит 66 страниц текстового документа, 12 иллюстраций, 11 таблиц, 4 формулы и данные 16 литературных источников.

Цель работы: изучение свойств бензиновой фракции, получаемой в процессе замедленного коксования и нахождение зависимостей этих свойств от изменения технологических параметров, оценка возможности использования продуктов коксования в дальнейшей схеме переработки.

В ходе выполнения научно-исследовательской работы было приведено экономическое обоснование актуальности изучаемого процесса коксования тяжелых нефтяных остатков, выполнен литературный обзор, содержащий сведения о технологиях ведения процесса, влиянии технологических параметров на качество получаемой продукции, способах оценки качества и мерах по его улучшению.

В рамках экспериментальной части работы был разработан план проведения экспериментов, получены опытные данные, произведена их обработка, выявлены зависимости. На основании анализа выявленных зависимостей были предложены технологические параметры ведения процесса на промышленной установке коксования для ОАО «АНПЗ ВНК», которые могут позволить добиться оптимального соотношения величины выхода целевого продукта и показателей качества, удовлетворяющих требованиям установленного государственного стандарта.

Содержание

Введение.....	5
1 Обзор и анализ научно-технической литературы	8
1.1 Экономика выбранного направления.....	8
1.2 Основные разновидности процесса коксования в промышленности.....	
1.3 Физико-химические основы процесса коксования.....	12
1.4 Кинетика и термодинамика процесса коксования.....	14
1.5 Принципиальная технологическая схема установки замедленного коксования.....	16
1.6 Влияние основных технологических факторов на качество и выход продуктов коксования.....	19
1.6.1 Влияние температуры на качество и выход продуктов коксования.....	20
1.6.2 Влияние давления на качество и выход продуктов коксования.....	21
1.6.3 Влияние коэффициента рециркуляции на качество и выход продуктов коксования.....	21
1.7 Основные продукты процесса замедленного коксования.....	23
1.8 Основные процессы переработки продуктов процесса замедленного коксования.....	25
1.8.1 Переработка газов коксования.....	25
1.8.2 Переработка бензиновой фракции коксования.....	28
1.8.3 Переработка фракции легкого газойля коксования.....	29
2 Экспериментальная часть	30
2.1 Описание лабораторной по коксованию тяжелых нефтяных остатков...	31
2.2 Параметры эксперимента.....	35
2.3 Исследование физико-химических свойств сырья (гудрона).....	36
2.4 Результаты эксперимента.....	37
2.5 Определение индивидуального и группового компонентного состава жидких продуктов коксования.....	40
2.6 Содержание серы во фракциях жидких продуктов коксования.....	44
3 Анализ зависимостей, выявленных в ходе обработки результатов эксперимента.....	45
3.1 Оценка результатов определения физико-химических показателей, индивидуального и группового компонентного состава жидких продуктов коксования.....	45
3.1.1 Обработка результатов определения фракционного	

состава жидких продуктов коксования.....	45
3.1.2 Анализ температурных точек начала кипения жидких продуктов коксования.....	48
3.1.3 Обработка результатов определения группового состава жидких продуктов коксования.....	50
3.1.4 Содержание серы во фракциях жидких продуктов коксования.....	53
3.2 Анализ зависимостей физико-химических свойств жидких продуктов коксования при ведении процесса с рециркуляцией.....	55
Заключение.....	62
Список сокращений.....	65
Список использованных источников.....	66

ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние нефтеперерабатывающей отрасли характеризуется необходимостью производства продуктов высокого качества, удовлетворяющих жестким экологическим требованиям. При этом одной из важнейших задач, является увеличение глубины переработки нефти и вовлечение в сырье переработки нефтяных остатков.

В этой связи представляет интерес введение в эксплуатацию на предприятиях дополнительных мощностей процессов деструктивной переработки нефтяного сырья, таких как каталитический и термический крекинг, висбрекинг, гидрокрекинг и, в частности, процесс коксования, позволяющий перерабатывать широкую гамму остаточных нефтепродуктов.

В промышленной практике существуют три способа коксования: периодическое (в кубах), полунепрерывное (коксование в необогреваемых камерах, или замедленное коксование), непрерывное коксование в «кипящем» слое, или термоконтактный крекинг на порошкообразном теплоносителе.

За рубежом основной целью процесса коксования является получение светлых нефтепродуктов и кокса. В зависимости от сырья и условий проведения процесса можно получить топливный, анодный или игольчатый кокс. Лидирующее положение в развитии процесса коксования занимают США, где сосредоточено 70% мощностей замедленного коксования. Установки системы «флюид» получили меньшее распространение. В процессе замедленного коксования выход дистиллятных продуктов (в зависимости от свойств исходного сырья и условий проведения процесса) может достигать 60%, выход аналогичных продуктов при коксовании «флюид» значительно выше. Кокс, образующийся при замедленном коксовании, в дальнейшем находит широкое применение. Утилизация порошкообразного кокса, образующегося в процессе «флюид», вызывает серьезные затруднения [1].

Интенсивное строительство установок замедленного коксования обуславливается многими факторами. Это – большая гибкость процесса, позволяющая перерабатывать различные виды сырья, высокая производительность установок, эффективное использование календарного времени, возможность получения большого количества дистиллятных продуктов и нефтяного кокса, удовлетворяющего требованиям различных отраслей промышленности. Зачастую выбор способа коксования определяется потребностью не в нефтяном коксе, а необходимостью получения максимального количества жидких топлив. Принято считать, что коксование тяжелых остатков – наиболее экономичный способ получения дистиллятных продуктов.

Среди установок замедленного коксования (УЗК) наибольшее распространение получил вариант фирм Луммус, а также Фостер Уиллер. К настоящему времени в США построено свыше 50 установок по технологии Луммус и свыше 85 установок – по технологии Фостер Уиллер [1].

Россия занимает третье место в мире по количеству установок коксования, после США и Китая, но по производственным мощностям процесса находится наравне с Германией и Аргентиной. Это можно объяснить тем, что технологии коксования в мире развиваются быстрее, чем в нашей стране. Данные по количеству установок коксования и производственным мощностям процесса представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Количество установок коксования в мире

Страна	Число НПЗ, шт	Число установок, шт	Мощность установок, млн. т/год
Азербайджан	2	1	1,810
Албания	2	1	0,564
Аргентина	10	4	5,191
Аруба	1	1	3,007
Бразилия	13	3	4,046
Великобритания	11	1	3,054
Венгрия	2	1	0,794
Венесуэла	5	2	6,808
Германия	17	4	4,993
Египет	9	1	0,774
Индия	17	5	2,111
Индонезия	8	1	1,531
Испания	9	2	1,386
Италия	17	1	2,114
Казахстан	3	2	1,174
Канада	21	3	1,870
Китай	95	24	14,376
Кувейт	3	1	3,213
Малайзия	6	1	0,888
Мексика	6	3	6,624
Мьянма	2	1	0,244
Нидерланды	6	1	1,832
Норвегия	2	1	1,175
Россия	26	10	5,185
Румыния	10	6	3,119
Сирия	2	1	0,855
США	133	60	105,423
Тайвань	4	1	0,705
Туркменистан	2	1	1,342
Узбекистан	3	1	0,830
Украина	6	3	1,041
Хорватия	3	1	0,226
Южная Корея	6	1	0,893
Япония	34	4	4,247

1 Обзор и анализ научно-технической литературы

1.1 Экономика выбранного направления

Процесс замедленного коксования считается наиболее универсальным и экономически эффективным процессом получения дистиллятных продуктов, а также нефтяного кокса, потребность в котором с каждым годом растет в металлургической сфере.

Например, при коксовании гудрона сернистой нефти (в камерах) при выходе кокса 24% образуется 16% бензина (до 205 °С), 26% керосино-газойлевой фракции (205-350 °С) и 23% тяжелого газойля (>350 °С). Все эти дистилляты содержат непредельные углеводороды, т.е. нестабильны. Если перерабатывают сернистое сырье, то эти дистилляты к тому же и сернистые, т.е. нуждаются в облагораживании. Бензин имеет невысокое октановое число, но он может быть подвергнут гидроочистке с последующим каталитическим риформингом и дает $\approx 80\%$ масс. (т.е. $16 \cdot 0,8 = 12,8\%$ масс. на сырье коксования) высококачественного бензина с октановым числом не ниже 80. Керосино-газойлевую фракцию после гидроочистки для удаления сернистых соединений и непредельных углеводородов используют как компонент дизельного топлива. Выход последнего при гидроочистке составляет $\approx 95\%$ масс. (т.е. $26 \cdot 0,95 = 24,7\%$ масс. на сырье коксования). Наконец, тяжелый газойль может служить компонентом сырья каталитического крекинга или гидрокрекинга. При каталитическом крекинге получается не менее 40-45% (масс.) бензина и 20% (масс.) легкого газойля, т.е. суммарно 60-65% (масс.) светлых (или $23 \cdot 0,60 = 13,8\%$ масс. на сырье коксования). В итоге продукты коксования после переработки или облагораживания дадут дополнительный выход светлых продуктов: $12,8 + 24,7 + 13,8 = 51,3\%$ (масс.) на сырье коксования

Если гудрон составляет 30% масс. от всей нефти, то соответствующий выход светлых дистиллятов на нефть равен: $51,3 \cdot 0,3 = 15,4\%$. Таким образом,

коксование служит одним из выгодных путей углубления переработки нефти [2].

В мире производят 80% масс. низкосортного топливного кокса, и только 20% НПЗ производят электродный кокс. Но и тот и другой сорт продают по ценам ниже, чем цены на котельное топливо. Экономике процесса поддерживает образование большого количества светлых нефтепродуктов, требующих дальнейшей гидроочистки и гидрирования.

Большое количество автотранспортных предприятий в нашем регионе, разветвленная сеть автомобильных дорог, достаточно плотное население в центральных районах – все это говорит о большой потребности в моторных топливах. Соответственно процесс замедленного коксования позволит получить дополнительное количество моторных топлив из тяжелых нефтяных остатков. Также огромен спрос на нефтяной кокс, так как в регионе много крупных металлургических комплексов и заводов, которые используют нефтяной кокс в качестве анодов.

УЗК могут работать по двум вариантам:

— получение максимального количества кокса (основной вариант УЗК НПЗ РФ в 70-90-х годах прошлого века с учетом необходимости обеспечения алюминиевой промышленности электродным коксом);

— получение максимального количества дистиллятных продуктов (основной вариант работы УЗК за рубежом).

Привлекательность процесса коксования во многом обеспечивается возможностью получения газойлей для производства дополнительного количества моторных топлив, углублением переработки нефти, что приводит к экономии сырой нефти. Этот факт особенно актуален при переработке сернистых нефтей, тяжелые остатки которых не пригодны для получения кокса как целевого продукта.

С учетом специфики рынка топлив и углеродистых материалов, сложившимся в настоящее время, и в связи с изменением в последние годы экономической ситуации в РФ, более эффективным, на наш взгляд, является

третий вариант работы УЗК, направленный на максимальное получение светлых дистиллятных продуктов (бензин и ДФК) и кокса высокого качества. Данный вариант обеспечивает как получение максимальной прибыли за счет более высокой в 2,5-4 раза стоимости светлых нефтепродуктов по сравнению с топочным мазутом (ТГК), так и дополнительного дохода за счет увеличения цены кокса, которая связана с его физико-химическими характеристиками.

С учетом возможных перспективных изменений как рынка топлив и углеродистых материалов, так и цен на товарные нефтепродукты, необходима разработка технических мероприятий, позволяющих гибко регулировать режим работы УЗК с учетом возможности работы по перечисленным трем вариантам с получением максимальной эффективности по каждому из них.

1.2 Основные разновидности процесса коксования в промышленности

В промышленной практике существуют три способа коксования: периодическое (в кубах), полунепрерывное (коксование в необогреваемых камерах, или замедленное коксование), непрерывное коксование в «кипящем» слое, или термоконтактный крекинг на порошкообразном теплоносителе.

Периодическое коксование нефтяных остатков в кубах является наиболее технологически простым способом. Его применяют для получения электродного кокса – крупнокускового. Процесс ведется в обогреваемых кубах диаметром 3-4 метра и длиной 10-12 метров. Под кубом находится печь с форсунками. Куб заполняется наполовину сырьем, которое в процессе нагрева испаряется, а кокс уплотняется до состояния коксового пирога. Продукты испарения выводятся, конденсируются и направляются на дальнейшее использование. После окончания цикла коксования куб пропаривают, открывают боковые люки и вручную производят выгрузку коксового пирога. Температура процесса 450-490 °С, время коксования составляет 6-8 часов.

Одновременно работают 6-8 кубов. Однако этот процесс не перспективен из-за малой производительности и небольшого срока службы кубов, а также трудности при выгрузке кокса и т.д. Тем не менее, некоторые малотоннажные сорта нефтяного кокса получают в кубах до настоящего времени. Для крупнотоннажного производства электродного кокса в отечественной и зарубежной практике чаще всего применяют замедленное коксование.

Непрерывные процессы коксования на поверхности контактов, которые служат носителями вновь образовавшегося кокса из зоны реакции, применяют при переработке нефтяных остатков с получением в качестве целевых компонентов газа и жидких дистиллятов. Непрерывное контактное коксование осуществляется в «кипящем» слое частиц кокса размером от 0,1 до 0,5 мм. Данный способ используется как в России (термоконтактный крекинг – ТКК), так и за рубежом (системы «флюид»). Однако процесс имеет серьезный недостаток – кокс получается порошкообразным. Следовательно стоит проблема утилизации порошкообразного кокса.

Полунепрерывное или замедленное коксование в необогреваемых камерах получило наибольшее распространение в промышленной практике в мире. Процесс идет в необогреваемых вертикальных камерах диаметром 4-6 метров и высотой 25-30 метров. Камеры заполняют нагретым до 480-520 °С сырьем, которое в значительной степени испаряется, а коксовый пирог нарастает снизу вверх до заполнения камеры. В то время пока в одной коксовой камере происходит загрузка сырья, другую камеру пропаривают, гидравлическим способом выгружают коксовый слой и подготавливают камеру к стадии коксования.

Процесс замедленного коксования предпочтительней других процессов коксования за счет своей гибкости по сырью, технологическим параметрам и выпускаемой продукции. Большая производительность установок замедленного коксования является отличительной чертой процесса, что ставит на ступень выше этот процесс по сравнению с периодическим коксованием в кубах. Наряду с этим, продукция установок замедленного

коксования вся является товарной, что невозможно, например, в непрерывном процессе термомоноконтактного крекинга.

1.3 Физико-химические основы процесса коксования

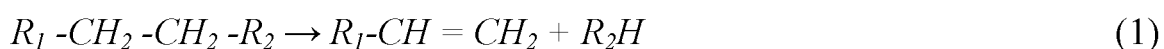
Коксование тяжелых нефтяных остатков можно рассматривать как процесс глубокого термического крекинга, который осуществляется обычно при температурах 450⁰-550⁰С и давлении 0.1-0.6 МПа, При этом получают газообразные и жидкие продукты реакций деструкции, а также кокс – твердый продукт реакций поликонденсации и глубокого уплотнения (углеродистый остаток).

Процесс коксования является суммой параллельно-последовательных и последовательно-параллельных реакций, протекающих главным образом по радикальному механизму.

Реакции распада являются эндотермическими реакциями, требующими подвода тепла извне, а реакции конденсации и уплотнения – экзотермическими, протекающими с выделением тепла.

Типы основных химических реакций, протекающих при коксовании нефтяных остатков, представлены ниже.

Реакции расщепления парафиновых углеводородов:



Тепловой эффект реакции составляет: 260-335 кДж/моль.

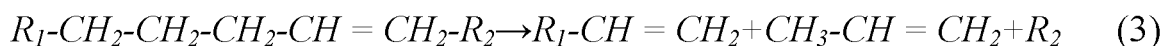
При крекинге олефинов при температурах до 400⁰С преобладают реакции полимеризации:



Тепловой эффект реакции составляет: 314-348 кДж/моль.

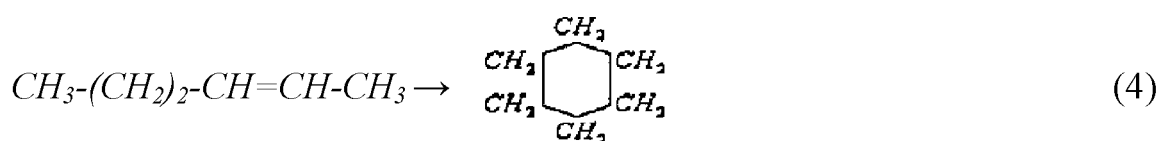
При температурах 400-600°C, наряду с полимеризацией, происходит распад углеводородов, сопровождающийся конденсацией.

Реакции расщепления олефинов:



Тепловой эффект: 176 кДж/моль.

Реакции циклизации низших олефинов:



Тепловой эффект: 239 кДж/моль.

Циклопарафины (нафтены) распадаются по механизму параллельных реакций, т.е. на олефины и диолефины. Энергия активации крекинга циклопарафинов практически не отличается от энергии активации крекинга парафиновых углеводородов с таким же числом углеродных атомов.

Крекинг ароматических углеводородов происходит по сложному механизму консективных реакций и сопровождается реакциями конденсации и глубокого уплотнения до кокса.

Процесс карбоидообразования как конечный этап последовательно идущих реакций поликонденсации в виде схемы представил М.Д.Тиличев: ароматические → высококипящие конденсированные ароматические → асфальтены → карбоиды.

Согласно этой схеме, существует генетическая связь между исходным сырьем и свойствами продуктов коксования. Многообразие структур компонентов нефтей и их тяжелых остатков, а также условий процесса коксования соответствующим образом отражается на материальных балансах и на качестве всех получаемых продуктов, в том числе и на свойствах кокса.

Процесс коксования протекает постадийно. В начале процесса тепло затрачивается на прогрев камеры и испарение образующегося конденсата, что замедляет разложение. Вследствие преобладания испарения над крекингом в этот период образуются дистилляты, более тяжелые по фракционному составу.

Продолжительность первого периода тем меньше, чем тяжелее и смолистее сырье и чем выше температура его подогрева в печи. В этот период могут иметь место «перебросы» сырья в колонну, так как уровень в камере возрастает, а постепенное повышение концентрации асфальтенов в жидком содержимом в камере вызывает "вспучивание" асфальтенов образующимися газами. В результате постепенного накопления коксообразующих веществ в жидком остатке он превращается в кокс.

Вторая стадия коксования сопровождается равномерным нарастанием коксового слоя и постоянным (в течение некоторого времени) выходом, а также качеством продуктов разложения. По мере заполнения камеры коксом свободный реакционный объем уменьшается и одновременно увеличивается средняя температура коксования. Качество дистиллятов может снова колебаться, а коксовый слой получается более плотным и с меньшим содержанием летучих.

Процессы поликонденсации, свойственные коксованию, протекают с выделением тепла, а реакции разложения – с поглощением тепла, то суммарный тепловой эффект процесса коксования отрицателен, вследствие чего пары, выходящие из камеры, имеют температуру на 30-50°C ниже, чем температура ввода сырья в камеру.

Таким образом, процесс замедленного коксования тяжелого нефтяного сырья представляет собой глубокий термический крекинг, протекающий постадийно, с процессами поликонденсации и глубокого уплотнения. Для него, в общем, определены основные типы химических реакций и происходящие при этом явления.

1.4 Кинетика и термодинамика процесса коксования

Возможность протекания реакций термодеструктивного разложения и уплотнения определяют исходя из изменения энергии Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) ΔG . Значение стандартных (при 298 К) энергий Гиббса или, что тоже, энергий при постоянном давлении, имеются в таблицах термодинамических величин. Чем ниже ΔG , тем выше стабильность углеводорода.

Изменение энергии Гиббса при крекинге позволяет установить относительные границы термической стабильности. Для любой реакции $\Delta G=0$ при некоторой температуре t . Так, для *n*-бутана при его дегидрогенизации при ≈ 647 °С имеем $\Delta G=0$, а при расщеплении этого углеводорода условие $\Delta G=0$ соответствует температуре 313 °С. По этим данным легко определить границы возможного протекания реакции и одновременно сделать вывод о преобладающем значении реакций расщепления.

Анализ реакций, типичных для деструктивных процессов переработки нефтяного сырья, показывает, что термодинамическая вероятность их протекания возрастает с повышением температуры для реакций разложения и, напротив, с понижением температуры – для реакций синтеза. Однако это не означает, что все реакции синтеза осуществляют в промышленных условиях при низких температурах, поскольку скорость их протекания может оказаться слишком мала.

Выше отмечалось, что умеренные температуры процесса способствуют реакциям уплотнения; при этом энергия активации реакций уплотнения значительно меньше, чем для реакций разложения. Таким образом, чтобы увеличить выход продуктов разложения (газ, бензин, газойль) и снизить выход продуктов уплотнения (остаток, кокс), следует иметь в реакционной зоне по возможности высокую температуру при соответственно небольшой продолжительности процесса. Эксплуатация старых промышленных установок коксования, целевым продуктом которых являлся бензин, показала, что

продукт уплотнения (кокс) отлагается главным образом в зоне умеренных, а не максимальных температур. Процессу коксования, целевым продуктом которого является кокс, также благоприятствуют умеренные температуры (450-470 °С), способствующие реакциям уплотнения [2].

1.5 Принципиальная технологическая схема установки замедленного коксования

Процесс замедленного коксования имеет периодический характер по выгрузке кокса и непрерывный по подаче сырья и разделению дистиллятных продуктов коксования.

Блок коксовых камер секции замедленного коксования представлен двумя коксовыми камерами, диаметром 8 м каждая, работающими циклично и поочередно, согласно графика продолжительности и очередности выполняемых операций. Первая коксовая камера, находящаяся в стадии коксования, заполняется сырьем до допустимого уровня (номинальной или максимальной загрузки) в течение 24 часов, после чего подачу сырья переключают во вторую камеру в последующие 24 часа, а первая камера переходит в цикл декоксования: последовательно - пропарка, охлаждение, дренирование воды, выгрузка кокса и подготовка коксовой камеры к загрузке сырья.

Рабочие условия в коксовой камере в стадии коксования приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Рабочие условия в коксовой камере

Технологический параметр	Значение
давление верха, МПа, изб.	0,26
давление низа, МПа, изб.	0,26 ÷ 0,58
температура верха, °С	440 ÷ 460
температура низа, °С	480 – 485

В нижнюю часть прогретой до 350 °С коксовой камеры через переключающий клапан поступает сырье, нагретое в печи коксования до температур 500-504 °С и уже частично крекированное. С момента подачи сырья коксования вниз коксовой камеры, в ней начинается 24 часовой режим коксования. Пары, образующиеся в процессе коксования, поступают в колонну фракционирования, где разделяются на бензиновую фракцию, фракции легкого и тяжелого газойля и газы коксования. Газы коксования проходят ряд сепараторов и поступают в топливную сеть завода. Жидкие фракции охлаждаются ненагретыми потоками сырья и отводятся на установки облагораживания.

Примерно за 6 часов до окончания коксования в первой коксовой камере, приступают к прогреву смежной коксовой камеры теплом части газопарового потока, выходящего сверху коксующейся камеры.

Перед началом прогрева коксовой камеры парогазовым потоком из первой коксовой камеры проводят продувку и опресовку подготавливаемой камеры водяным паром среднего давления до температуры 120 °С и давления 3,2 кгс/см², с отводом водяного конденсата под слой воды закрытой лабиринтной дренажной системы.

Постепенно увеличивая расход греющего парогазового потока из первой коксовой камеры во вторую, доводят температуру корпуса второй камеры до 350 °С. Таким образом, к концу загрузки первой коксовой камеры проводится прогрев смежной коксовой камеры, вплоть до ввода ее в режим коксования.

После окончания стадии коксования и прекращения поступления сырья в камеру начинают пропарку коксовой камеры. В нижнюю часть камеры в течение 4 часов подается перегретый водяной пар среднего давления (ПСД) для отпарки значительной части углеводородов во фракционирующую колонну.

После пропарки камеры проводятся стадии медленного (1 час) и быстрого (4,5 часа) захолаживания кокса водой, в процессе чего продукты

испарения направляются в колонну продувки, а уровень жидкой фазы в коксовой камере непрерывно продолжает подниматься, несмотря на интенсивную теплоотдачу объема кокса водяному пару и воде. Пар, генерируемый в коксовой камере, продолжает поступать в колонну продувки, вплоть до снижения температуры коксовой камеры до 126 °С.

Из камер коксования пары с температурой не более 428 °С поступают в нижнюю часть колонны фракционирования. В колонне фракционирования происходит разделение паров, выводимых из коксовой камеры на газ, бензин, легкий газойль коксования (ЛГК), тяжелый газойль коксования (ТГК) и тяжелый рецикл.

Влажный (жирный) газ из сборника верхнего продукта колонны фракционирования через входной сепаратор компрессорной установки, в котором отделяется образовавшийся конденсат, поступает на I ступень компримирования двухступенчатого центробежного компрессора влажного газа.

Отделившийся в сепараторе углеводородный конденсат периодически по уровню сбрасываются в дренажную емкость. Уровень жидкой фазы в сепараторе поддерживается регулятором, клапан которого установлен на линии сброса конденсата углеводородов в дренажную емкость светлых нефтепродуктов.

Газ из сепаратора поступает в компрессор жирного газа с давлением 0,14 МПа (изб.) и компримируется до давления 1,5 МПа (изб.).

Углеводородный газ с давлением 0,14 – 0,2 МПа и температурой от 40 до 50 °С через краны шаровые и через газовый фильтр, поступает в компрессор 1 ступени, где происходит его сжатие до давления 0,88 МПа. После компрессора 1 ступени сжатый газ, с температурой не более 130 °С, пройдя через глушитель и клапан обратный, поступает в газоохладитель где охлаждается до температуры 60 °С. После чего, сжимаемый газ поступает в сепаратор, где происходит отделения из охлажденного газа газового конденсата. Из сепаратора газ поступает в компрессор 2 ступени, где

происходит его сжатие до давления 1,5 МПа (изб.). С этим давлением и температурой не более 110 °С газ, пройдя через глушитель, клапан обратный, и краны шаровые поступает в технологическую линию.

После охлаждения кокса приступают к выгрузке кокса из камеры – открывают верхний и нижний люки.

Выгрузка кокса из коксовой камеры предусматривается гидравлическим способом с использованием воды высокого давления ~ 27,5 МПа (275 кг/см²) и обеспечивается оборудованием комплектной системы гидрорезки кокса [3].

1.6 Влияние основных технологических факторов на качество и выход продуктов коксования

В качестве сырья для производства нефтяного кокса используют отбензиненные нефти; остатки первичной переработки-мазуты, полугудроны; продукты вторичного происхождения – крекинг-остатки, тяжелые газойли каталитического крекинга, смолы пиролиза, а также природные асфальты и отходы масляного производства [4].

В настоящее время основу сырья коксования составляет гудрон, к которому добавляют кубовые остатки деструктивного происхождения или побочные продукты масляного производства. Иначе говоря, используют физический процесс компаундирования как стадию подготовки сырья в составе производственно-технологического комплекса.

Качество сырья коксования оценивают по показателям плотности, коксуемости по Конрадсону, содержанию сернистых и металлосодержащих соединений, а также групповому химическому составу. Основные требования, предъявляемые к качеству сырья: коксуемость – 10-20% масс, содержание серы при получении электродного кокса – не выше 1,5% масс.

Чем выше в сырье содержание асфальто-смолистых веществ, тем больше его плотность, коксуемость и, следовательно, выход кокса, но суммарный выход жидких продуктов уменьшается.

По содержанию серосодержащих компонентов сырье условно подразделяют на малосернистое и сернистое. Из малосернистого сырья получают кокс с содержанием серы до 1,0–1,5% масс. и его используют как анодный. Для наиболее распространенных видов сырья (гудрон, крекинг-остатки) соотношение между содержанием сернистых веществ в коксе и сырье равно 1,2–1,9, но известно, что при коксовании некоторых фракций вторичного происхождения получают кокс с содержанием сернистых соединений меньше, чем в сырье (например, дистиллятный крекинг-остаток).

На продолжительность индукционного периода достижения пороговой концентрации асфальтов и, тем самым, на выход и качество продуктов коксования можно влиять введением различных добавок, наложением энергетических полей, а также технологиями компаундирования нефтяных остатков в оптимальном соотношении.

На процесс коксования в большей степени влияют 3 технологических параметра процесса: температура, давление и коэффициент рециркуляции.

1.6.1 Влияние температуры на качество и выход продуктов коксования

Если процесс коксования направлен на получение нефтяного кокса, то температура должна быть оптимальной (480 °С), т.к. При пониженных температурах ввиду малой скорости реакций деструкции в продуктах термоллиза будут преобладать нафтено-ароматические структуры с короткими алкильными цепями, которые будут препятствовать дальнейшим реакциям уплотнения, также будет повышенное содержание остаточных углеводородов, что нежелательно в коксе. При температурах выше оптимальной скорости реакции деструкции и поликонденсации резко

возрастают, в результате чего образуется дисперсная система с преобладанием мелких кристаллов. Более упорядоченная структура кокса получается при средних (оптимальных) температурах коксования (480 °С), когда скорости реакций деструкции и уплотнения соизмеримы [5]. Следовательно для увеличения выхода жидких продуктов коксования рекомендуется проводить процесс при пониженной температуре, с образованием большого количества нафтено-ароматических структур с короткими алкильными цепями, олефинов нормального строения, получаемых в результате крекинга.

1.6.2 Влияние давления на качество и выход продуктов коксования

При коксовании роль давления велика (особенно при переработке дистиллятного сырья), поскольку реакции уплотнения будут протекать не только в жидкой фазе, но и за счёт конденсации паров высокоароматизированных продуктов разложения [1].

При увеличении давления растет выход кокса и газов, но суммарный выход жидких продуктов коксования уменьшается. Это обусловлено увеличением степени пиролиза высококипящих фракций, которые превращаются в легкие продукты и кокс. Качество кокса с ростом давления улучшается: снижается содержание асфальтенов и металлических примесей. Однако большинство УЗК предназначены для получения максимального выхода жидких продуктов и, соответственно, проектированы на минимально возможное давление [6].

1.6.3 Влияние коэффициента рециркуляции на качество и выход продуктов коксования

Отношение суммы количества свежего сырья и рециркулирующей фракции к количеству свежего сырья называется коэффициентом рециркуляции K_p .

Коэффициент рециркуляции сырья оказывает большое влияние на выход и качество кокса. Обычно он составляет от 1,2 до 1,6. Более низкие значения соответствуют остаточному сырью (гудроны, остатки висбрекинга) при получении «рядового» кокса. При получении высокосортного «игольчатого» кокса используют ароматизированное дистиллятное сырье, и разбавление его рециркулятом благоприятно влияет на качество кокса, так как рециркулят, побывавший в зоне коксования, содержит даже больше тяжелых ароматических углеводородов, чем исходное сырье [1].

Газойлевая фракция коксования содержит в своем составе около 30-40% полициклических ароматических углеводородов. Поэтому рециркуляция этой фракции позволяет ароматизировать и повысить агрегативную устойчивость вторичного сырья и улучшить условия формирования надмолекулярных образований и структуру кокса [5]. Увеличение коэффициента рециркуляции приводит к снижению содержания в коксе ванадия и никеля, увеличивает анизотропию кокса и уменьшает его прочность. [6] Однако чрезмерное повышение коэффициента рециркуляции приводит к снижению производительности установок по первичному сырью и по коксу и возрастанию эксплуатационных затрат. Повышенный коэффициент рециркуляции (1,4-1,8) оправдан лишь в случае производства высококачественного, например, игольчатого кокса. Процессы коксования прямогонных остаточных видов сырья рекомендуется проводить с низким коэффициентом или без рециркуляции газойлевой фракции [5].

В случаях, когда процесс коксования направлен на получение жидких фракций, и нефтяной кокс является побочным продуктом, то следует

проводить процесс без рециркуляции, т.к. рециркулят (газойлевая фракция) является компонентом дизельного, газотурбинного и печного топлива [7].

1.7 Основные продукты процесса замедленного коксования

В качестве основных продуктов УЗК следует указать:

- кокс, не полностью соответствующий требованиям потребителей, и нуждающийся, как правило, в облагораживании, которое осуществляется путем термической прокалки в специальных печах;
- газ аналогичный по составу газу термического крекинга, но содержащий несколько меньше олефинов;
- бензин, содержащий до 60% масс. непредельных углеводородов, недостаточно химически стабильный, с октановым числом 62 – 66;
- керосино-газойлевые фракции являющиеся хорошими компонентами дизельного, печного и газотурбинного топлив, а также сырьем установок гидроочистки и каталитического крекинга.

Газы коксования по составу аналогичны газам термического крекинга, однако содержат больше предельных углеводородов. Повышение температуры коксования приводит к увеличению содержания в газе непредельных углеводородов. Повышение температуры коксования, например, с 490 до 510°C увеличивает содержание непредельных углеводородов с 16–18 до 22–25% мас..

Бензин содержит много непредельных и сернистых компонентов и требует глубокого гидрирования и последующего риформирования гидрогенизата.

Легкий газойль используют в производстве печного и газотурбинного топлив, а также может быть использован после гидрирования в качестве компонента дизельного топлива.

Тяжелый газойль находит применение в производстве котельного топлива или в качестве сырья для производства технического углерода [1].

Нефтяной кокс подразделяется на топливный кокс (изотропная структура), анодный кокс (анизотропная структура) и в конечном случае – игольчатый кокс. Кокс изотропной структуры (КИПС) плохо графитируется, практически не проводит ток, что связано с присутствием в нем молекул фуллеренов. Коксы анизотропной упорядоченной структуры, хорошо графитирующиеся, можно получить только из специально подготовленного сырья – богатого конденсированными (би- и трициклическими) ароматическими молекулами с короткими боковыми радикалами, а также не содержащего твердых карбоидных частиц, из сырья с низким содержанием серы и тяжелых металлов.

Игольчатый кокс может обеспечить такие необходимые свойства специальных электродов, как низкий коэффициент термического расширения и высокая электропроводность. Игольчатый кокс по своим свойствам существенно отличается от рядового электродного ярко выраженной анизотропией волокон, низким содержанием гетеропримесей, высокой удельной плотностью и хорошей графитируемостью.

Получаемые в процессе замедленного коксования продукты используются следующим образом:

- бензин, дизельную фракцию коксования (ДФК) после гидроочистки направляют для приготовления товарных автомобильных и дизельных топлив;
- кокс отгружают потребителям для применения, в основном, в качестве электродного для производства алюминия и специальных марок стали, а также для получения кремния, карбидов, электрокорунда, ферросплавов, в качестве топлива и т.д.;
- тяжелый газойль коксования (ТГК) направляют на компаундирование для получения топочных мазутов;
- непредельный газ применяют в качестве сырья для газофракционирующих установок и в качестве топливного газа, а сероводородсодержащий газ - для производства серной кислоты или элементарной серы;

— ловушечный нефтепродукт УЗК направляют на смешение с ловушечными нефтепродуктами других производств НПЗ и далее на установку дистиляции для выделения светлых нефтепродуктов.

Исходя из выше представленного, существуют следующие направления для повышения эффективности работы УЗК:

— разработка технических мероприятий для регулирования выхода продуктов коксования в реакторно-ректификационном комплексе;

— улучшение физико-химических характеристик электродного кокса по показателям: массовая доля серы, микропримесей - ванадия, никеля, зольность, действительная плотность после прокаливания, микроструктура, что позволит увеличить рыночную стоимость кокса и повысить его конкурентоспособность;

— решение технологических и экологических проблем, связанных с образованием в реакторно-ректификационном комплексе значительного количества агрегативно устойчивых эмульсий воды в нефтепродуктах;

— выбор наиболее эффективной схемы коксования нефтяных остатков определяется как спецификой предприятия, так и необходимостью ориентироваться на рынок потребителей получаемых продуктов.

1.8 Основные процессы переработки продуктов процесса замедленного коксования

1.8.1 Переработка газов коксования

Газы коксования направляются на абсорбционную очистку от сероводородного газа. Процесс очистки от сероводорода производится путем абсорбирования раствором моноэтаноламина (МЭА). Регенерация растворов осуществляется в отгонных колоннах диаметром 3200 мм. Массовая доля МЭА в растворе 8-12 % (масс.). Затем очищенный углеводородный газ поступает газофракционирующую установку непредельных газов, а выделенный сероводород на установку производства серы.

Основные стадии процесса производства серы из технического сероводорода:

— термическое окисление сероводорода кислородом воздуха с получением серы и диоксида серы;

— взаимодействие диоксида серы с сероводородом в реакторах (конверторах), загруженных катализатором.

Сырье — сероводородсодержащий газ (технический сероводород) — освобождается от увлеченного моноэтаноламина и воды в приемнике и нагревается до 45—50 °С в пароподогревателе. Затем 89 % (масс.) от общего количества сероводородсодержащего газа вводится через направляющую форсунку в основную топку. Через ту же форсунку воздуходувкой в топку подается воздух. Расход сырья и заданное объемное соотношение воздух - газ, равное (2—3):1, поддерживаются автоматически. Температура на выходе технологического газа из основной топки измеряется термопарой или пирометром. Затем газ охлаждается последовательно внутри первого, а затем второго конвективного пучка котла-утилизатора основной топки. Конденсат (химически очищенная вода) поступает в котел-утилизатор из деаэрата, с верха которого отводится полученный водяной пар. В котле-утилизаторе основной топки вырабатывается пар с давлением 0,4—0,5 МПа. Этот пар используется в пароспутниках трубопроводов установки. В трубопроводах, по которым транспортируется сера, а также в хранилище жидкой а серы поддерживается температура 130—150 °С. Сконденсированная в котле-утилизаторе сера через гидравлический затвор стекает в подземное хранилище. Обогащенный диоксидом серы технологический газ из котла-утилизатора направляется в камеру смешения вспомогательной топки каталитической ступени. В камеру сжигания топки поступает сероводородсодержащий газ (6 % масс. общего количества) и воздух от воздуходувки.

Объемное соотношение воздух - газ, равное (2 — 3):1, здесь также поддерживается автоматически. Смесь продуктов сгорания из камеры

смешения вспомогательной топки поступает сверху вниз в вертикальный реактор (конвертор). В реакторе на перфорированную решетку загружен катализатор — активный оксид алюминия. По мере прохождения катализатора температура газа возрастает, что ограничивает высоту слоя, так как с повышением температуры возрастает вероятность дезактивации катализатора. Технологический газ из реактора направляется в отдельную секцию конденсатора-генератора. Сконденсированная сера стекает через гидравлический затвор в подземное хранилище серы, а газ направляется в камеру смешения вспомогательной топки каталитической ступени. Выработанный в конденсаторе-генераторе пар давлением 0,5 или 1,2 МПа используется на установке либо отводится в заводской паропровод. В камеру сжигания топки поступает сероводородсодержащий газ (5 % масс. общего количества) и воздух от воздуходувки (в объемном соотношении 1 :2—3). Смесь продуктов сгорания сероводородсодержащего и технологического газов из камеры смешения вспомогательной топки поступает в реактор (конвертор), в который также загружен активный оксид алюминия. Из реактора газ поступает во вторую секцию конденсатора-генератора, где сера конденсируется и стекает в подземное хранилище через гидравлический затвор. Технологический газ проходит сероуловитель, в котором механически унесенные капли серы задерживаются слоем насадки из керамических колец. Сера через гидравлический затвор стекает в хранилище. Газ направляется в печь дожига, где нагревается до 580—600 °С за счет сжигания топливного газа. Воздух для горения топлива и дожига остатков сероводорода до диоксида серы инжектируется топливным газом за счет тяги дымовой трубы.

Жидкая сера из подземного хранилища откачивается насосом на открытый склад комовой серы, где она застывает и хранится до погрузки в железнодорожные вагоны. Иногда жидкую серу пропускают через специальный барабан, на котором в результате быстрого охлаждения получают чешуйчатую серу, затем ее сливают в вагоны.

Таблица 3 – Технологический режим установки производства серы

Технологический параметр	Значение
Количество сероводородсодержащего газа, поступающего на установку, м ³ /ч	360-760
Давление избыточное, МПа	0,04-0,05
Температура газа, °С	
В основной топке	1100-1300
На выходе из реактора I ступени	290-310
На выходе из реактора II ступени	240-260

1.8.2 Переработка бензиновой фракции коксования

Бензин коксования после гидроочистки направляют на приготовление товарного бензина или в качестве компонента сырья установки каталитического риформинга. Назначение процесса – производство высокооктанового базового компонента автомобильных бензинов, а также получения индивидуальных ароматических углеводородов: бензола, толуола, ксилолов. В результате процесса получают и водородсодержащий газ (технический водород), используемый далее в процессах гидроочистки топлив, масляных и других фракций, а также на установках гидрокрекинга.

Выход высокооктанового компонента бензина составляет 80-88 % (масс.), его октановое число 80-85 (моторный метод) против 30-40 для сырья.

Основным промышленным катализатором процесса риформинга является алюмоплатиновый катализатор (0,3-0,8 % масс. платины на оксиде алюминия); в последние годы наряду с платиной на основу наносится рений. Применение более активного биметаллического платино-рениевого катализатора позволяет снизить давление в реакторе с 3-4 до 0,70-1,4 МПа. Катализатор имеет форму цилиндров диаметром 2,6 мм и высотой 4 мм.

1.8.3 Переработка фракции легкого газойля коксования

Легкий газойль коксования после процесса гидроочистки служит компонентом летнего дизельного топлива, а после дополнительной депарафинизации – компонентом зимнего дизельного топлива. Продуктами установки карбамидной депарафинизации являются дизельное топливо зимнее, промежуточная фракция (компонент дизельного топлива), парафин жидкий.

Стадии процесса:

- контактирование сырья со спиртовым раствором (растворитель-активатор – изопропанол) и образование комплекса;
- отстой и разложение комплекса с выделением продуктов депарафинизации и регенерацией карбамидного раствора;
- промывка спирта от продуктов депарафинизации;
- разгонка парафинов, ректификация спирта.

Технологический режим:

- продолжительность стадии комплексообразования – 60 минут;
- продолжительность разложения комплекса – 30 минут;
- температура комплексообразования – от -40 до -25 °С;
- температура разложения комплекса – от 60 до 65 °С;
- кратность раствора карбамида и сырья – 3,5:3,8;
- расход карбамида – 3-3,6 кг/т сырья;
- расход изопропанола – 4,5-6 кг/т сырья.

Более массовым процессом депарафинизации стал процесс адсорбции парафинов цеолитами. В отличие от установок карбамидной депарафинизации, работающих на широкой фракции дизельного топлива 180-350 °С, установки цеолитной депарафинизации перерабатывают только узкую фракцию 200-320 °С. Поэтому есть необходимость разделения исходной фракции на 3 части: 180-200 °С, 200-320 °С, 320-350 °С. Кроме того процесс чувствителен к содержанию серы в сырье, поэтому в состав

установки всегда включается блок гидроочистки для глубокого обессеривания сырья.

Параметры работы установки:

- температура в адсорбере 380 °С;
- давление в адсорбере 0,8 МПа;
- кратность водородсодержащего газа к сырью 5:1;
- отбор жидкого парафина от потенциала 95 %;
- содержание н-алканов в жидком парафине 95-98,5 %.

Процесс может быть назван гидродепарафинизационным, т.к. для подавления коксообразования на цеолите используется водородсодержащий газ.

Степень извлечения н-алканов из сырья достаточно высокая, соответственно снижение температуры застывания топлива 50-60 °С и получаемая с установки фракция 200-320 °С по низкотемпературным свойствам соответствует зимнему или арктическому дизельному топливу.

Компаундируя эту фракцию с фракцией 180-200 °С можно получить товарное зимнее или арктическое дизельное топливо, а компаундируя с фракцией 320-350 °С получаем летнее или зимнее для умеренного климата дизельное топливо.

Получаемый жидкий парафин имеет высокую чистоту (99 %) и после олеумной очистки от ароматики может использоваться для микробиологического синтеза кормового белка.

2 Экспериментальная часть

Основной целью работы является изучение свойств бензиновой фракции, получаемой в процессе замедленного коксования и нахождение зависимостей этих свойств от изменения технологических параметров, оценка возможности использования продуктов коксования в дальнейшей схеме переработки.

Окончание таблицы 9

№ опыта	Температура опыта, °С	Давление опыта, кПа	Содержание серы во фракции бензина (н.к. - 180 °С), % масс.	Содержание серы во фракции легкого газойля (180 - 350 °С), % масс.	Содержание серы во фракции тяжелого газойля (350 - к.к. °С), % масс.
9	510	210,0	0,29	1,05	1,19
10	520	210,0	0,26	1,31	1,15

3 Анализ зависимостей, выявленных в ходе обработки результатов эксперимента

3.1 Оценка результатов определения физико-химических показателей, индивидуального и группового компонентного состава жидких продуктов коксования

3.1.1 Обработка результатов определения фракционного состава жидких продуктов коксования

Анализ данных, полученных при разгонке жидких продуктов коксования при атмосферном давлении, позволяет определить не только количественные показатели выхода фракций, но и получить некоторые побочные данные, позволяющие оценить косвенным образом их состав и свойства.

Как известно, углеводороды C_5 - C_{10} переходят в бензиновый дистиллят; C_{11} - C_{16} содержатся в дизельной фракции; C_{16} и выше - во фракции с интервалом кипения 350-550 °С.

При обработке результатов определения фракционного состава жидких продуктов коксования, представленных в таблице 6, было выявлено

значительное изменение фракционного состава полученных жидких продуктов при давлении 101,3 и 210 кПа. Зависимости выхода бензиновой фракции, фракций легкого и тяжелого газойля от температуры при разных давлениях процесса коксования представлены на рисунке 2, 3, 4 соответственно.

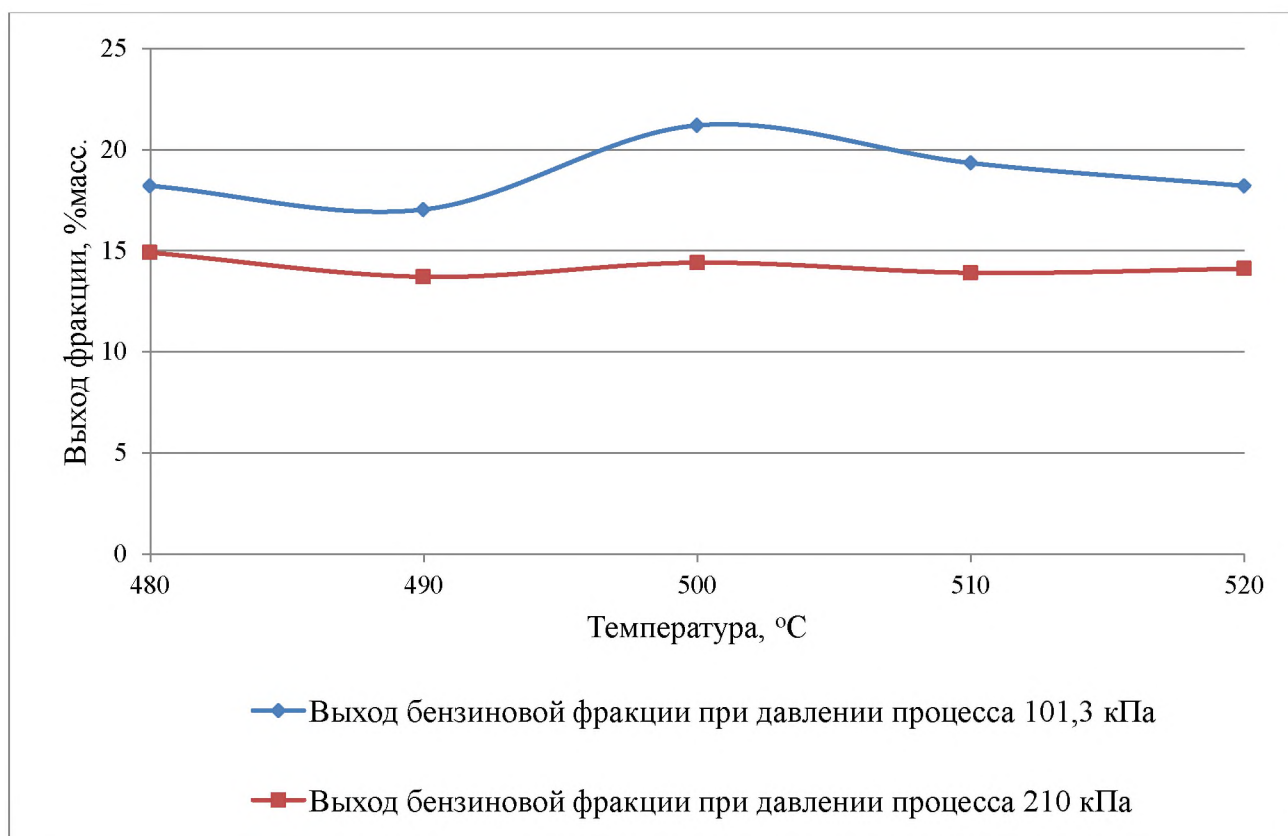


Рисунок 2 – Зависимость количественного показателя выхода бензиновой фракции от давления процесса коксования, осуществляемого при температурах от 480 до 520 °С.

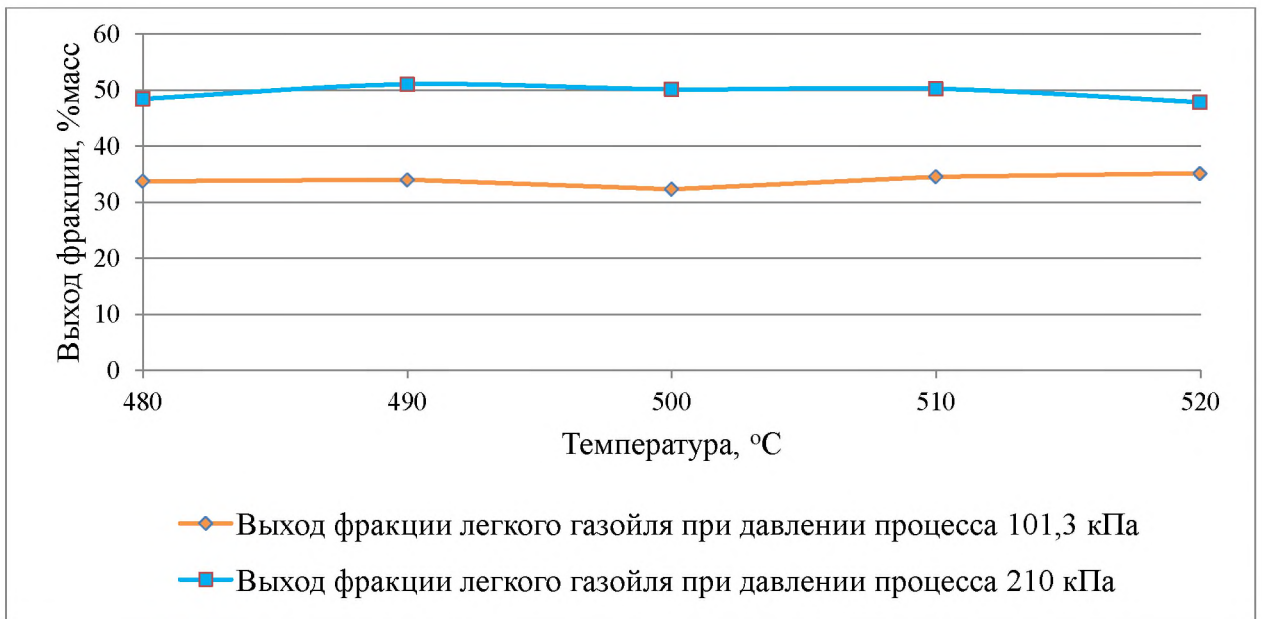


Рисунок 3 – Зависимость количественного показателя выхода фракции легкого газойля от давления процесса коксования, осуществляемого при температурах от 480 до 520 °С.

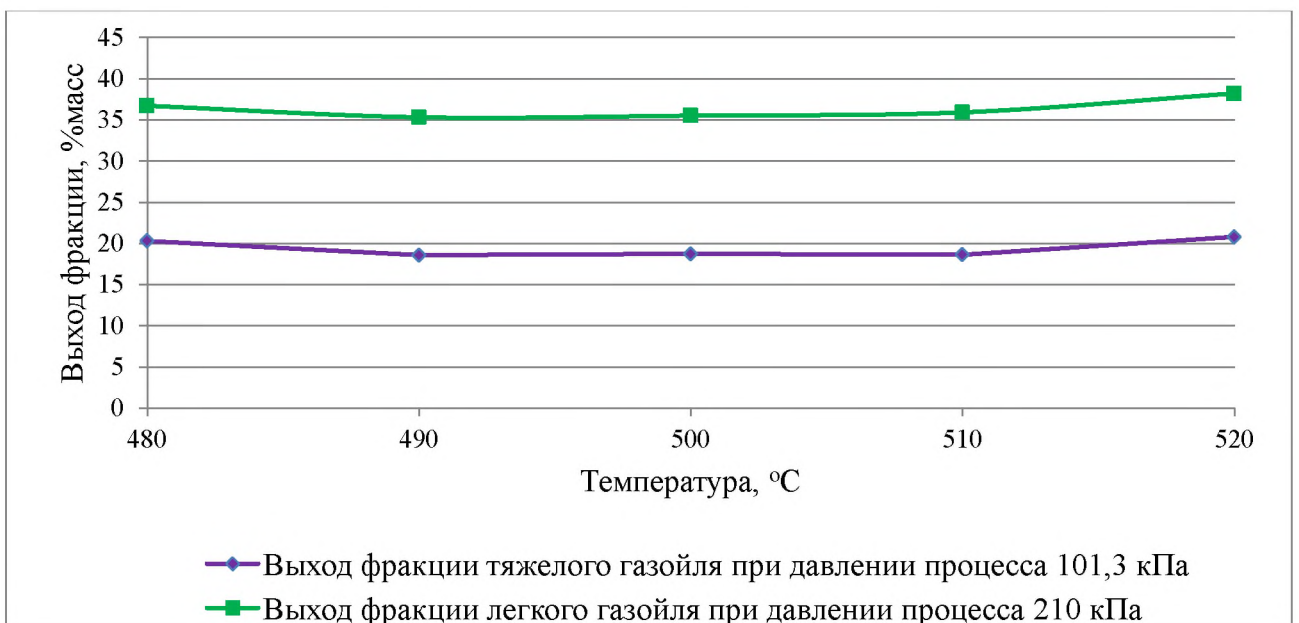


Рисунок 4 – Зависимость количественного показателя выхода фракции тяжелого газойля от давления процесса коксования, осуществляемого при температурах от 480 до 520 °С.

Как видно из рисунков 2-4, зависимость выхода фракций от температуры мало прослеживается, а зависимость от давления процесса ярко выражена во всех трех фракциях. С увеличением давления процесса выход бензиновой фракции сократился в среднем на 3-7% масс. Выход легкого газойля коксования увеличился, примерно, на 10-12% масс., а выход тяжелого газойля коксования – на 15-18% масс.

Эти данные свидетельствуют о влиянии давления на увеличение реакций конденсации и уплотнения процесса коксования. Косвенным образом это можно связать с тем, что при повышенном давлении удаление продуктов термической деструкции из реактора затруднено, вследствие чего высоко реакционноспособные углеводородные радикалы – продукты термокрекинга, подвергаются поликонденсации с образованием молекул более плотной структуры.

В таких термодеструктивных процессах, как замедленное коксование, имеет место жидкофазный термолиз. С возрастанием температуры процесса коксования происходит увеличение глубины процесса коксования, сопровождающихся ароматизацией летучих продуктов термодеструкции, формированием полициклических конденсированных углеводородов и «первичных смол».

3.1.2 Анализ температурных точек начала кипения жидких продуктов коксования

Анализ температурных точек начала кипения проб жидких продуктов коксования при атмосферном давлении показывает, что с ростом температуры процесса коксования наблюдается тенденция к их увеличению. Обнаруженная зависимость справедлива для серий экспериментов, проводимых как при атмосферном, так и повышенном давлении. Данные зависимости температур начала кипения от температуры процесса коксования представлены в таблице 10 и на рисунке 5.

Таблица 10 – Зависимость температуры начала кипения при осуществлении перегонки коксовых дистиллятов от температуры процесса коксования.

Номер опыта	Температура процесса коксования, °С	Температура начала кипения, °С
1	480	68
2	490	76
3	500	83
4	510	90
5	520	96
6	480	73
7	490	79
8	500	80
9	510	90
10	520	95

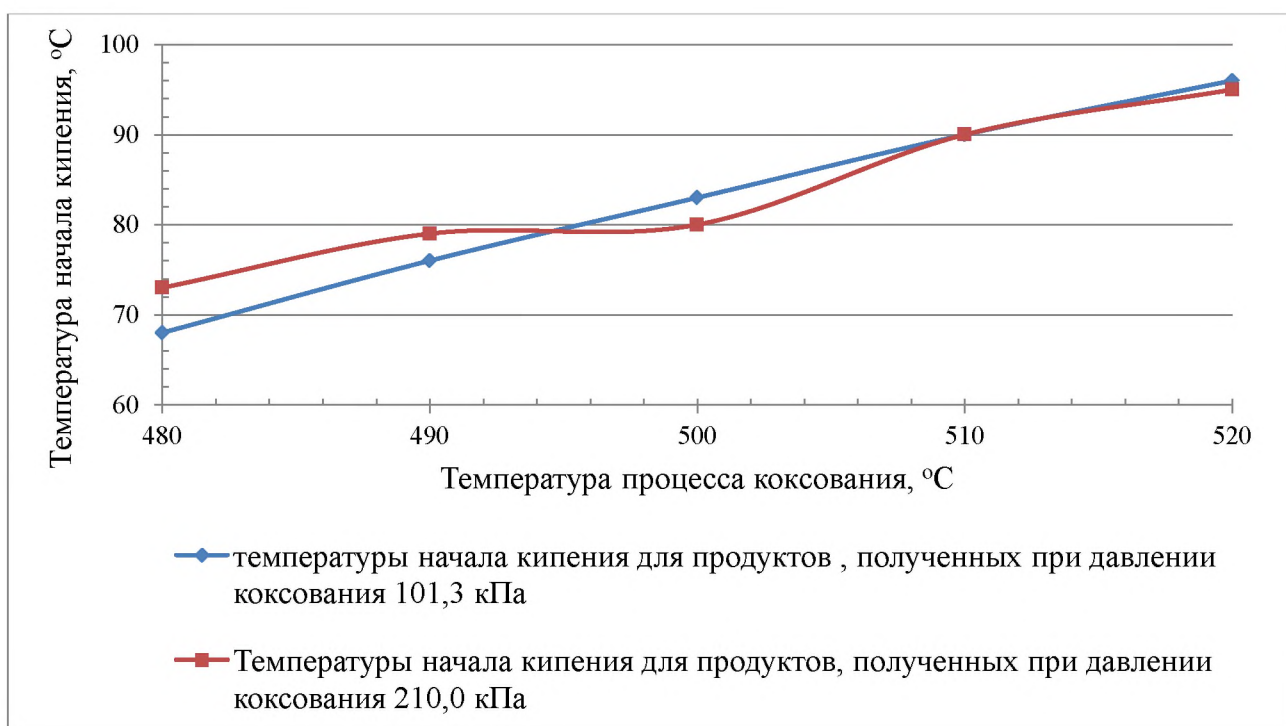


Рисунок 5 – Графическое отображение зависимости температуры начала кипения при осуществлении перегонки коксовых дистиллятов от температуры процесса коксования.

Таким образом, установлено, что повышение температуры нагрева сырья приводит к усилению реакций крекинга углеводородов и коксообразования: при этом наблюдается перераспределение выходов бензина и дизельной фракции продуктов коксования. Это может быть обусловлено изменением углеводородного состава жидких продуктов в сторону увеличения содержания непредельных углеводородов и сернистых соединений.

3.1.3 Обработка результатов определения группового состава жидких продуктов коксования

Узкие фракции жидких продуктов коксования представляют собой сложные смеси органических соединений. При этом для технологических целей достаточно знать суммарное содержание углеводородов по классам.

Несмотря на развитие инструментальных методов исследования, в настоящее время определение полного углеводородного состава возможно только для легких и средних фракций. Это связано с рядом серьезных ограничений, которые возникают при применении аналитических методов к сложным многокомпонентным углеводородным системам.

Анализ данных, полученных методом капиллярной газовой хроматографии [12], представленных в таблице 12 и таблице 13, позволяет на основе группового углеводородного состава бензиновой фракции рассмотреть процессы жидкофазного термолиза.

Изучение хроматографических данных показывает, что при коксовании при низких температурах в бензиновой фракции жидких продуктов предельные углеводороды нормального строения преобладают над изопарафинами, в то время как с повышением температуры возрастает содержание последних. Установлено, что с повышением температуры процесса коксования происходит рост начальной температуры кипения жидких продуктов при проведении атмосферной разгонки. Это можно

объяснить тем, что при одинаковом количестве атомов углерода в цепи температуры кипения насыщенных углеводородов изо-строения выше, чем аналогичный показатель линейного алкана.

Обращает на себя внимание факт, что с ростом температуры коксования содержание олефинов незначительно снижается при увеличении значений концентраций ароматических соединений. Данное явление связано с тем, что непредельные углеводороды, являясь химически нестабильными, при высоких температурах испытывают разнообразные изменения. Они взаимодействуют друг с другом, образуя полимеры, которые в дальнейшем превращаются в смолы, асфальтены и карбоиды, распадаются на более мелкие молекулы, а те, в свою очередь, вступают в реакции распада или соединения (конденсации и полимеризации). При 500 °С непредельные углеводороды могут подвергаться реакциям циклизации, образуя полициклические нафтеновые углеводороды.

Таким образом, выявленные закономерности изменения химического состава бензиновой и дизельной фракций жидких продуктов коксования тяжелых нефтяных остатков ОАО «АНПЗ ВНК» (гудрона) способны не только проиллюстрировать закономерности процессов жидкофазного термолиза, но и в дальнейшем предсказать динамику изменений физико-химических показателей коксовых дистиллятов.

Зависимость группового состава бензиновой фракции от температуры представлена на рисунке 6 при значении давления 101.3 кПа и соответственно при давлении 210 кПа на рисунке 7.

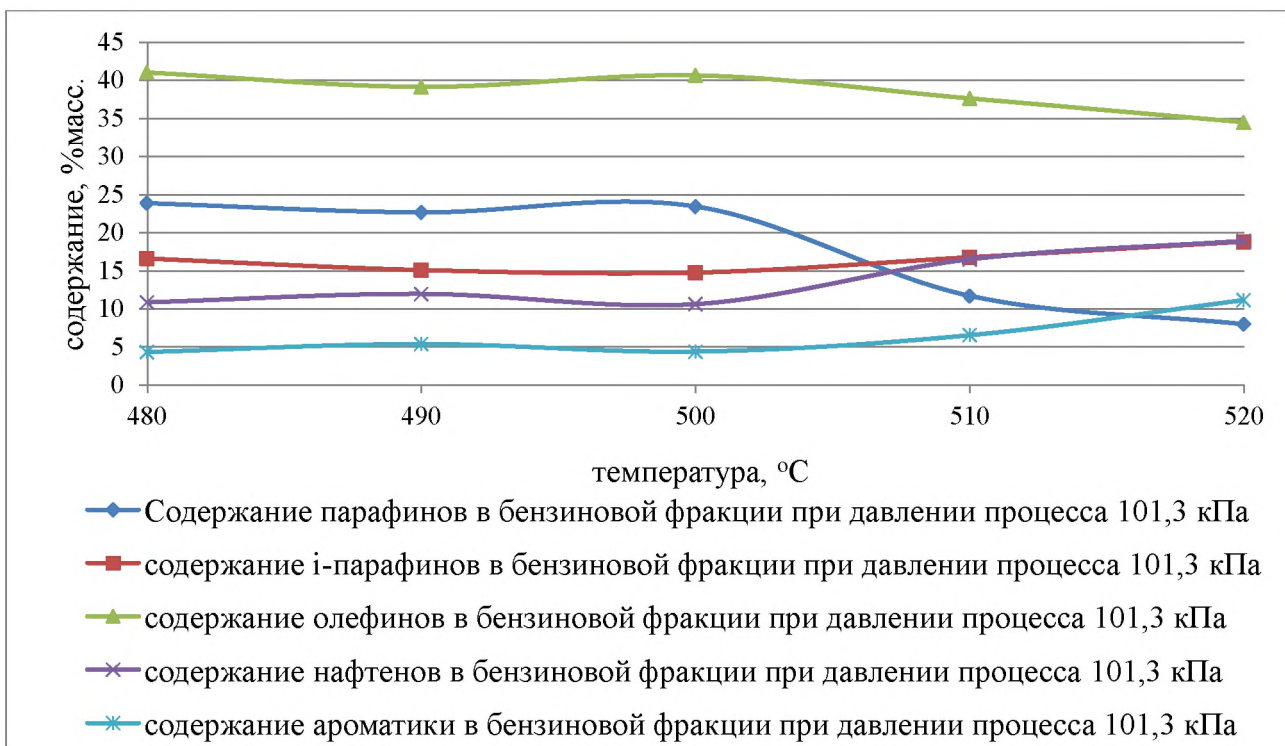


Рисунок 6 – Групповой состав бензиновой фракции при давлении процесса 101,3 кПа

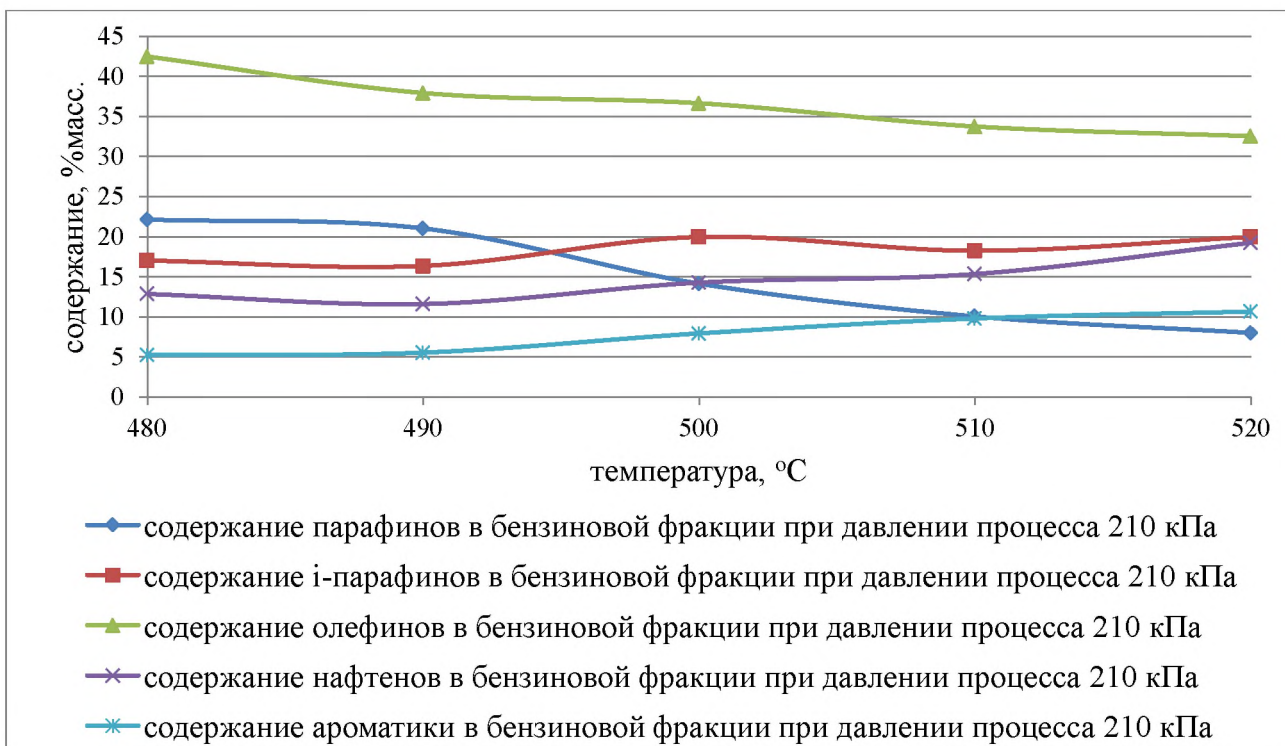


Рисунок 7 – Групповой состав бензиновой фракции при давлении процесса 210 кПа

С ростом температуры снижается содержание олефинов и парафинов нормального строения. Это объясняется тем, что повышенная температура не только активизирует реакции крекинга, но и ускоряет реакции ароматизации, изомеризации и поликонденсации. Групповой состав бензиновой фракции может быть пригодным для компаундирования с получением товарного бензина только после гидрооблагораживания для снижения содержания олефинов. Повышенное содержание олефинов объясняется интенсивностью реакций крекинга легких углеводородов.

Снижение содержания парафинов и олефинов во фракции легкого газойля с ростом температуры говорит о преобладании реакций уплотнения и ароматизации. Интенсивность реакций крекинга значительно ниже, чем для бензиновой фракции. Это полностью объясняет существенный рост содержания ароматики в легком газойле при увеличении температуры. Для фракции легкого газойля наблюдается повышенное содержание парафинов, что неблагоприятно для дизельного топлива, так как понижение температуры окружающей среды приводит к выпадению n-парафинов из топлива в виде кристаллов различной формы. Протекание этого процесса приводит к забивке топливной аппаратуры кристаллами парафинов. Фракция должна подвергаться процессу депарафинизации или легкому гидрокрекингу.

3.1.4 Содержание серы во фракциях жидких продуктов коксования

Содержание серы в дистиллятах коксования зависит, прежде всего, от ее количественного содержания в сырье (гудроне). При коксовании остатков нефтепереработки большая часть сернистых соединений накапливается в коксе, часть – в жидких продуктах, а остальное удаляется из зоны реакции с сероводородсодержащими газами коксования.

При анализе данных очевидно, каким образом серосодержащие соединения распределены между фракциями коксовых дистиллятов. Наибольшее значение концентраций наблюдается во фракции тяжелого

газойля, состав которого по некоторым показателям наиболее близок к нефтяному коксу и характеризуется высоким содержанием смолистых, асфальтеновых, карбоидных веществ, а так же полициклических ароматических углеводородов.

Наименьшее значение содержания серы и меркаптанов наблюдается в бензиновой фракции. Тем не менее, при регламентируемом показателе содержания серы от 0,05 до 0,15 % для товарных бензинов, и до 0,01 % для дизельных топлив светлые фракции жидких продуктов коксования характеризуются значительным превышением. Применение таких промежуточных продуктов в чистом виде невозможно без дополнительной сероочистки и гидрооблагораживания. Графическое отображение зависимости содержания серы в жидких фракциях коксования от температуры процесса коксования при атмосферном и повышенном давлении представлено на рисунке 8.

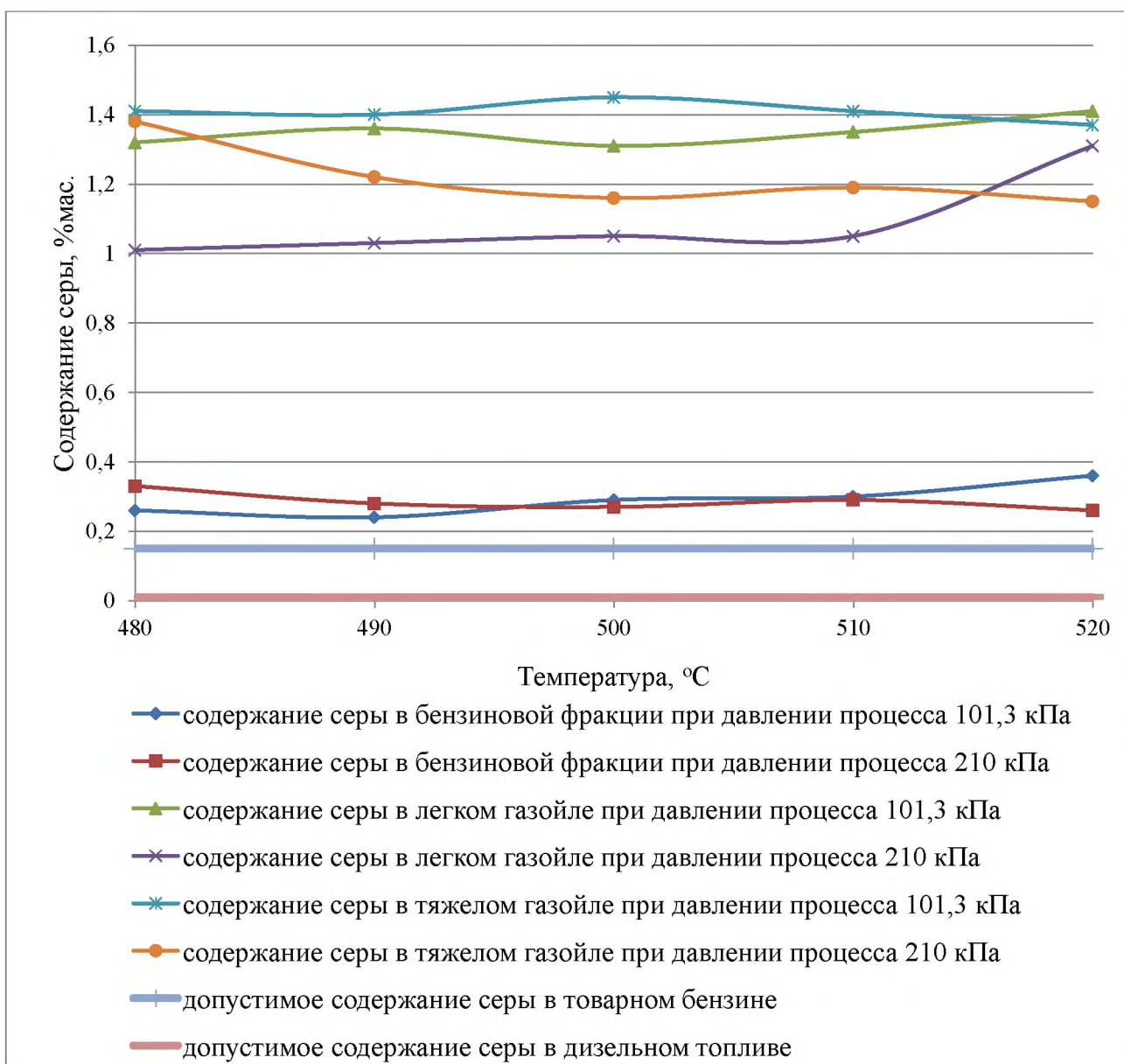


Рисунок 8 – Графическое отображение зависимости содержания серы в жидких фракциях коксования от температуры процесса коксования при атмосферном и повышенном давлении.

3.2 Анализ зависимостей выхода и физико-химических свойств жидких продуктов коксования при ведении процесса с рециркуляцией

Применение рециркуляции продуктов в процессе коксования зависит от целевого направления процесса: для максимальной выработки жидких продуктов благоприятна низкая или нулевая рециркуляция продуктов

коксования, для производства высококачественного нефтяного кокса с большим выходом используют повышенные значения коэффициента рециркуляции. С учетом сырья коксования нами было принято решение сравнить выход и качество жидких и газообразных продуктов коксования при температуре 500 °С и атмосферном давлении при нулевом коэффициенте рециркуляции (без рециркуляции) и с коэффициентом рециркуляции 1,5.

Коэффициент рециркуляции – это отношение суммы исходного сырья и тяжелого газойля коксования к исходному сырью. Для проведения эксперимента с коэффициентом рециркуляции 1,5 используется следующий состав сырья: 66,67 г. гудрона и 33,33 г. тяжелого газойля коксования.

Для полученных продуктов были определены выход продуктов коксования, их фракционный и групповой состав, плотность жидких продуктов коксования и содержания серы в них. Все перечисленные показатели представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Физико-химические характеристики продуктов коксования в зависимости от коэффициента рециркуляции, при температуре процесса 500 °С и давлении 101,3 кПа.

Физико-химический показатель	$K_p = 1$ (без рециркуляции)	$K_p = 1,5$
Выход газа, % масс.	11,45	11,8
Выход жидких продуктов, % масс.	72,17	69,04
В т.ч.:		
Бензиновая фракция (н.к. – 180 °С)	21,19	17,06
Фракция легкого газойля (180 – 350 °С)	32,27	36,67
Фракция тяжелого газойля (350 °С – к.к.)	18,72	15,31
Групповой состав бензиновой фракции, % масс.:		
Н-парафины	23,42	18,12
І-парафины	14,75	19,34
Олефины	40,62	37,19
Нафтены	10,61	8,47

Окончание таблицы 16

Физико-химический показатель	$K_p = 1$ (без рециркуляции)	$K_p = 1,5$
Ароматические УВ	4,38	9,37
Содержание серы, % масс.:		
Бензиновая фракция (н.к. – 180 °С)	0,29	0,24
Фракция легкого газойля (180 – 350 °С)	1,31	1,13
Фракция тяжелого газойля (350 °С – к.к.)	1,45	1,29

Для большей наглядности физико-химических параметров жидких продуктов коксования они графически изображены на рисунках 9-12. На рисунке 9 отображена зависимость выхода продуктов коксования от коэффициента рециркуляции.

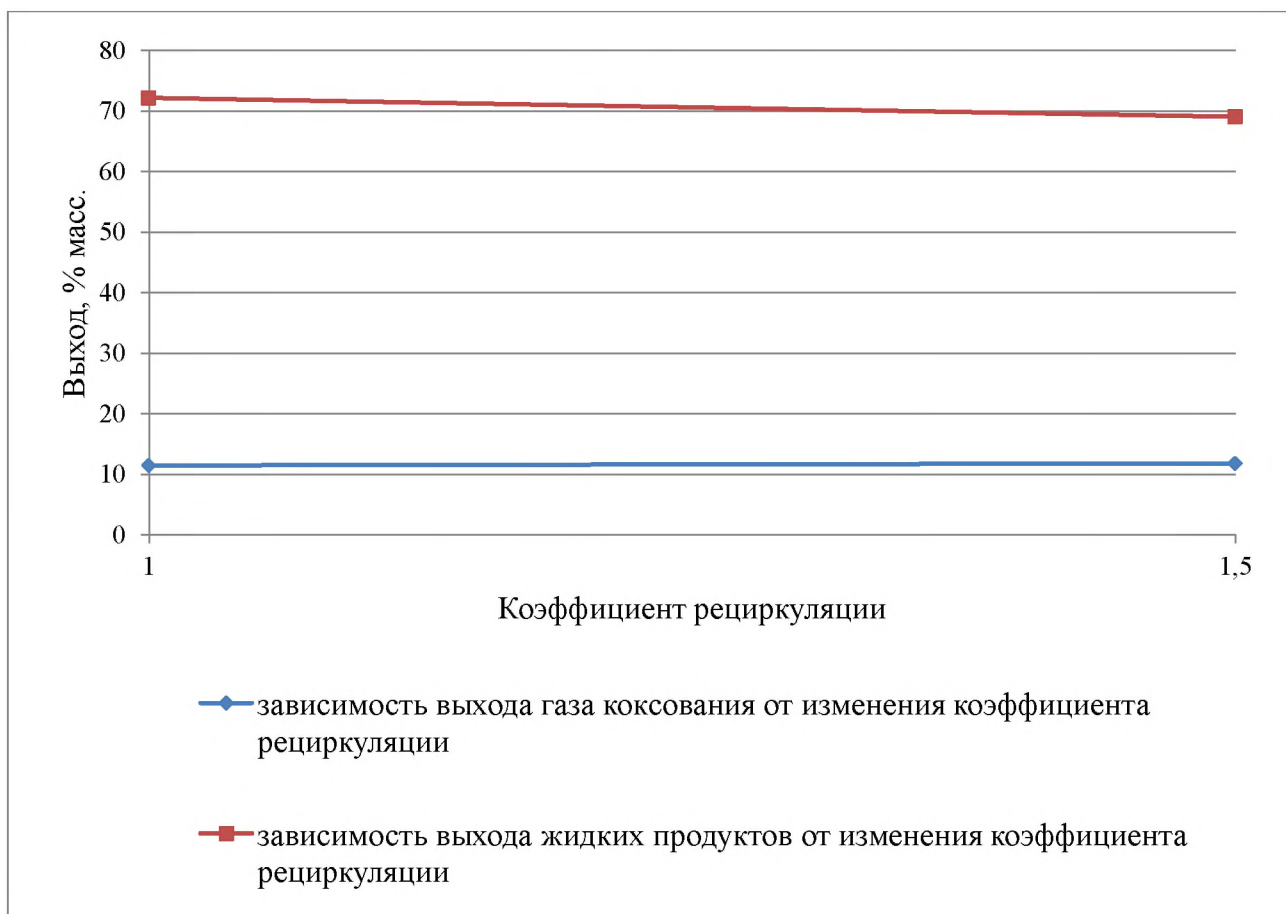


Рисунок 9 – Зависимость выхода продуктов коксования от коэффициента рециркуляции

Как видно, выход продуктов коксования существенно не меняется. Слегка заметно снижение выхода жидких продуктов коксования при увеличении коэффициента рециркуляции до 1,5. Это объясняется повышенным содержанием ароматических и полиароматических компонентов в сырье, которые сильнее подвержены реакциям уплотнения, чем разложения. С точки зрения получения жидких продуктов это можно расценивать как отрицательный момент. На рисунке 10 отображена зависимость изменения фракционного состава жидких продуктов от коэффициента рециркуляции.

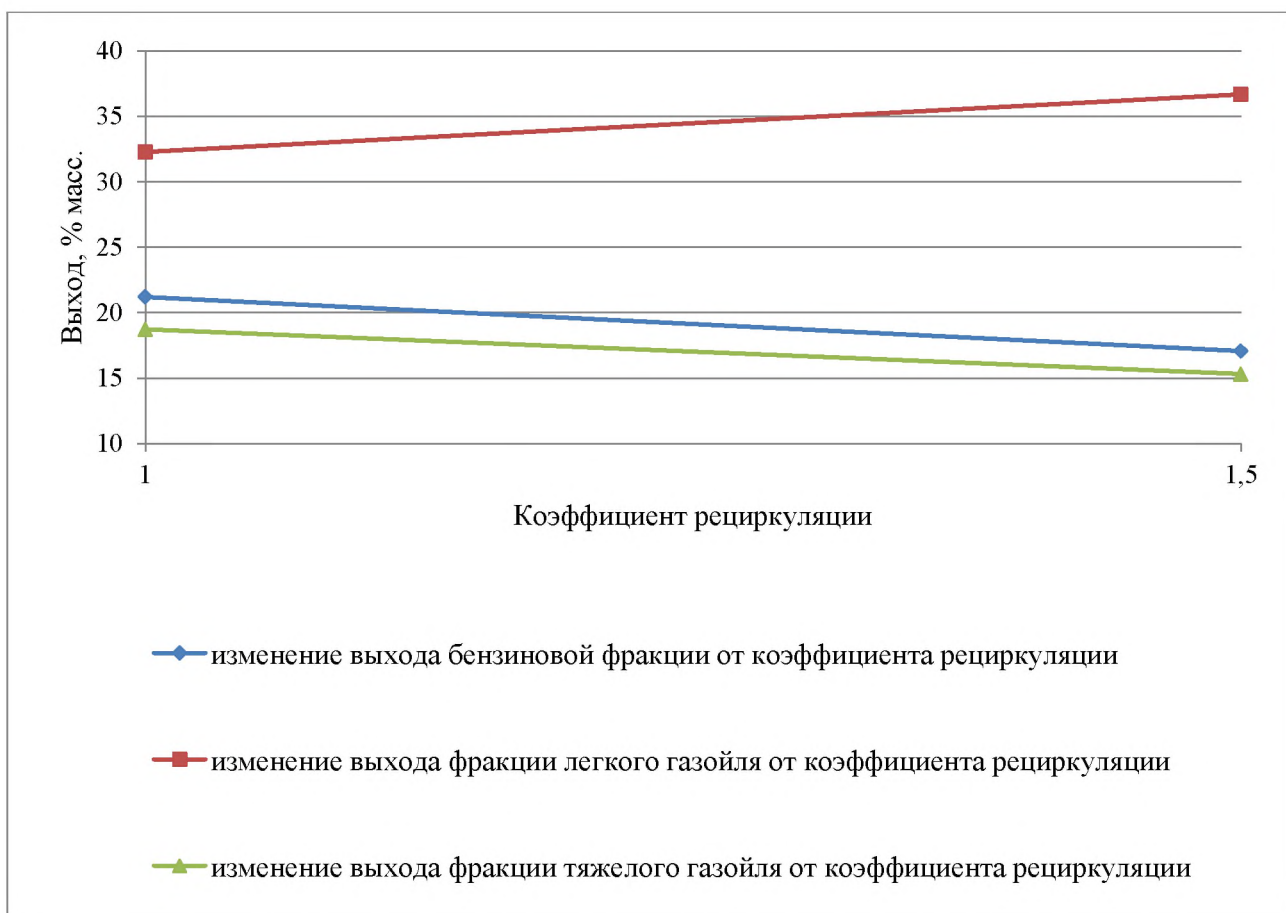


Рисунок 10 – Изменение фракционного состава жидких продуктов от коэффициента рециркуляции

В свою очередь фракционный состав жидких продуктов коксования претерпел изменения. Снижение выхода бензиновой фракции и фракции тяжелого газойля наблюдается при увеличении коэффициента рециркуляции. Выход легкого газойля при тех же условиях увеличивается. На рисунке 11 отображена зависимость изменения группового состава бензиновой фракции.

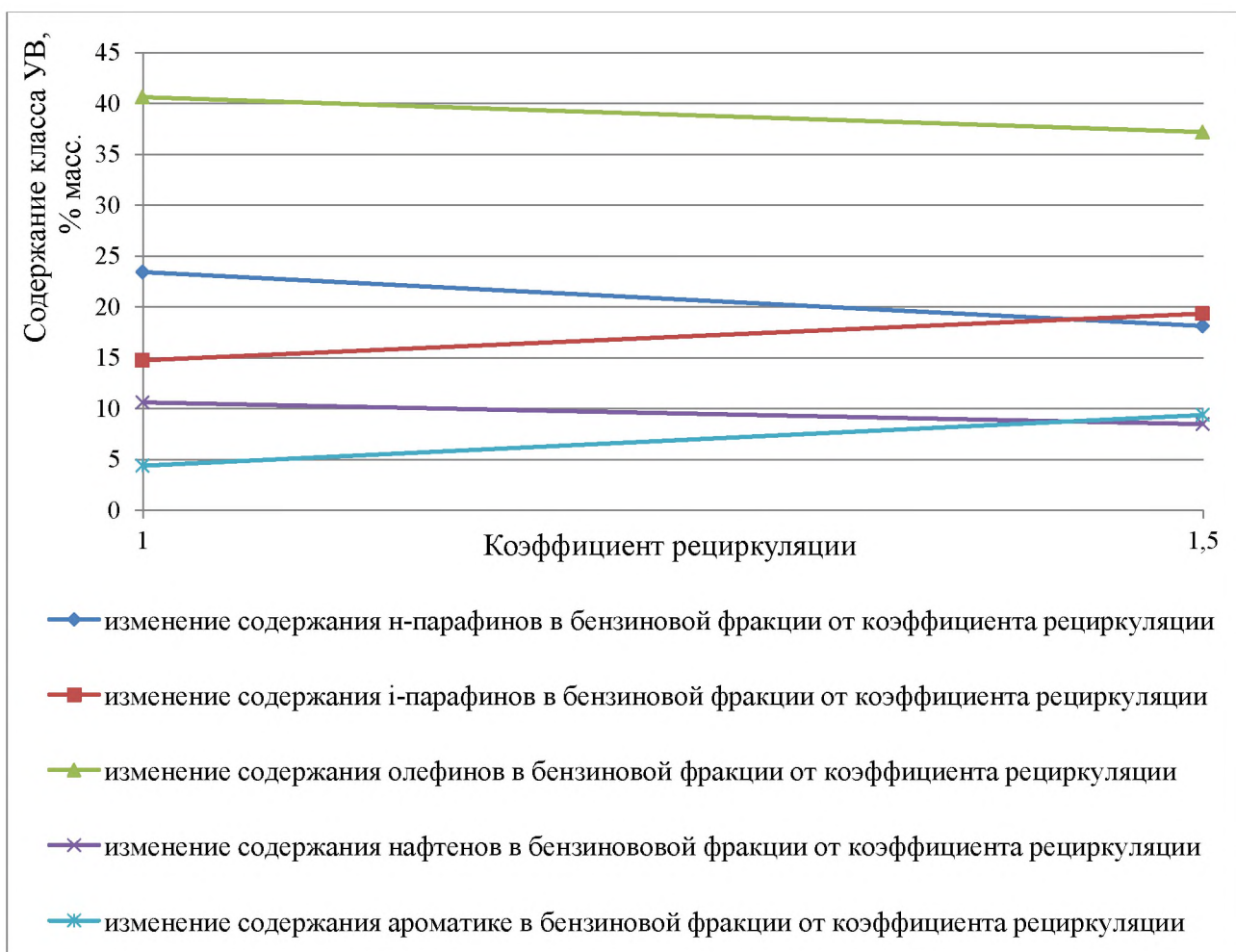


Рисунок 11 – Графическое отображение изменения группового состава бензиновой фракции

Изменение группового состава бензиновой фракции не слишком заметно. Наблюдается незначительное снижение олефинов, n-парафинов и нафтенов. А повышение содержания i-парафинов и ароматики достигает 5 % масс. Наблюдаемую тенденцию можно объяснить повышенным содержанием

ароматики в сырье и больше энергией активации крекинга. Повышение ароматики в бензиновой фракции не совсем благоприятно сказывается для дальнейших процессов облагораживания. Положительным моментом увеличения коэффициента рециркуляции является повышение содержания парафинов и снижение содержания олефинов. На рисунке 12 отображена зависимость изменения содержания серы в продуктах коксования.

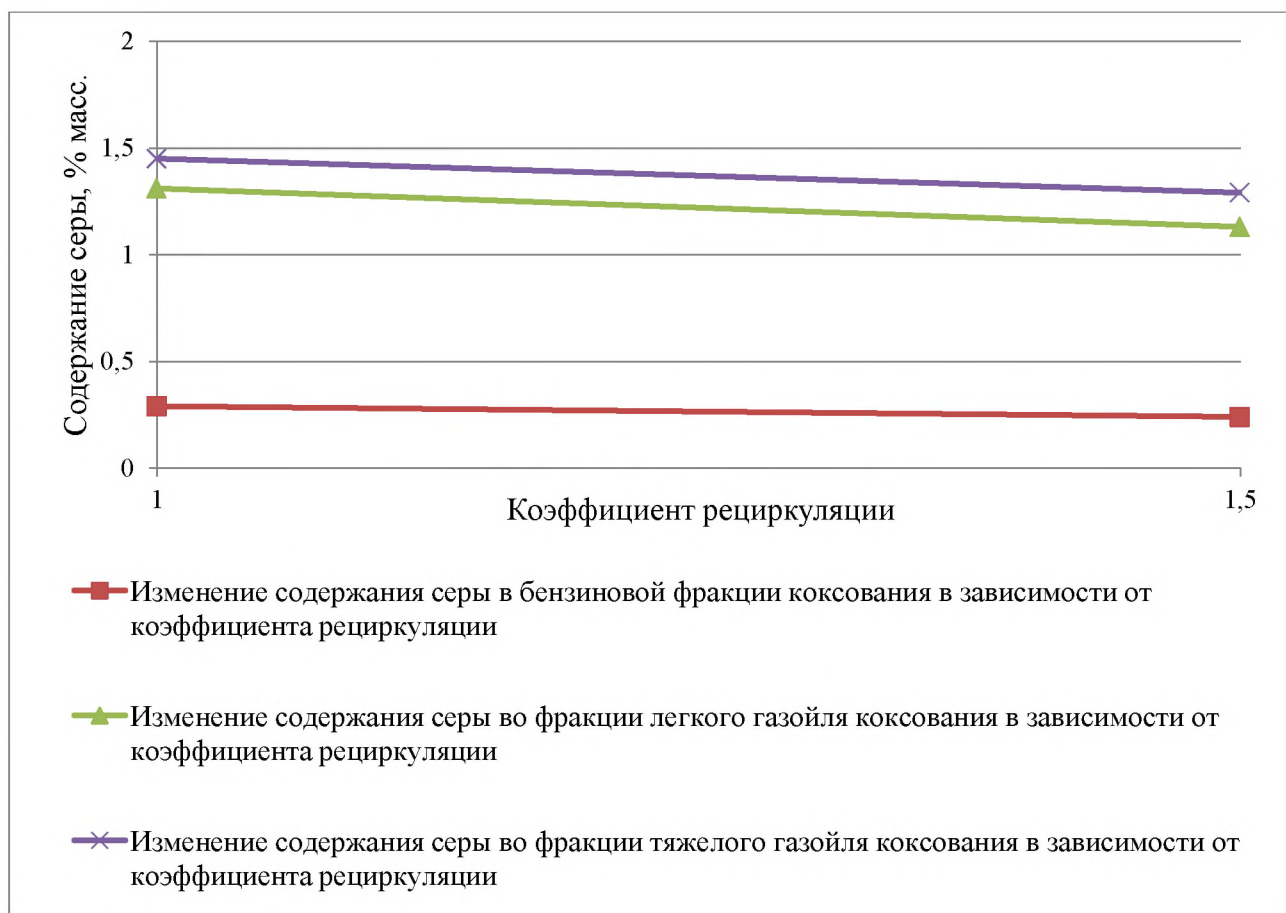


Рисунок 12 – Изменение содержания серы в продуктах коксования

Одним из наиболее важных результатов увеличения коэффициента рециркуляции является снижение содержания серы в жидких и газообразных продуктах. Содержание серы в жидких продуктах характеризуется в первую очередь содержанием серы в сырье. Соответственно, содержание серы при введении рециркулята в сырье снижается. И хотя депрессия содержания серы

не очень велика, все же это облегчает проведение процессов гидрооблагораживания.

Применение коэффициента рециркуляции негативно сказывается на получении жидких продуктов. Во-первых, снижается производительность установки по сырью. Во-вторых, общий выход жидких продуктов на сырье снижается за счет высокоароматизированности сырья и увеличения доли реакций уплотнения и поликонденсаций. В-третьих, увеличивается выход легкого газойля с повышенным содержанием ароматики за счет уменьшения выхода бензиновой фракции и фракции тяжелого газойля. Из положительных моментов можно отметить снижение содержания серы на 0,2 % в среднем. Этого все равно не достаточно для того, чтобы жидкие продукты соответствовали требованиям по сере для товарного топлива. Из всего этого следует, что применение рециркуляции тяжелого газойля коксования в процессе замедленного коксования, направленного на получение жидких продуктов нецелесообразно.

Заключение

— В ходе выполнения данной дипломной работы был проведен литературно-патентный обзор по тематике исследования;

— на основании литературных данных были разработаны способы моделирования процесса замедленного коксования в лабораторных условиях (на лабораторной установке, опытно-экспериментальной установке), определены технологические параметры эксперимента;

— осуществлены эксперименты по коксованию тяжелых нефтяных остатков (гудрона), определены основные показатели качества сырья (согласно паспорту) и продуктов процесса (фракционный состав жидких продуктов коксования, массовая доля общей серы, плотность, групповой углеводородный состав газообразных продуктов коксования и светлых фракций жидких продуктов коксования и пр.);

— на основании полученных данных выявлены зависимости изменения показателей качества продуктов коксования от технологических параметров процесса (температуры, давления, коэффициента рециркуляции).

Для достижения оптимальных показателей выхода и качества продуктов коксования предлагаются следующие значения технологических параметров процесса:

— температура в диапазоне 495 – 510 °С;

— давление атмосферное или близкое к атмосферному;

— сырье – гудрон или тяжелый гудрон ОАО «АНПЗ ВНК» с плотностью 0,970 – 0,980 г/см³, без рециркуляции.

В случае необходимости максимизирования выхода углеводородного газа коксования целесообразно проводить процесс при максимально возможных температуре и давлении.

Возможные пути использования газообразных и жидких продуктов коксования представлены ниже:

— газы коксования:

а) для удаления сероводорода, содержащегося в газе коксования, предлагаются к применению аминовые установки, в качестве аминового раствора - метилдиэтаноламин, так как он обладает наименьшей коррозионной активностью в ряду аминовых абсорбентов. Применение аминовых установок позволяет эффективно удалять из газов коксования не только сероводород, но и сероорганические соединения;

б) очищенный углеводородный газ предлагается вводить в топливную сеть предприятия;

в) в качестве компонента установки алкилирования.

— бензиновая фракция (н.к. – 180 °С):

а) гидроочистка – позволяет снизить количество олефиновых углеводородов во фракциях жидких продуктов коксования и очистить их от нежелательных гетероатомных соединений. Отмечено, что с утяжелением сырья степень его очистки в заданных условиях процесса снижается;

б) совместная гидроочистка бензинов коксования и прямогонной бензиновой фракции;

в) гидрообессеривание;

г) компонент сырья для установки каталитического риформинга с получением высокооктановых компонентов;

д) компонент сырья для установки каталитического риформинга с выделением ароматических углеводородов;

е) компаундирование.

— фракция легкого газойля коксования (180 – 350 °С)

а) гидроочистка;

б) совместная гидроочистка фракции легкого газойля коксования с прямогонной дизельной фракцией;

в) гидродепарафинизация;

г) деароматизация;

д) компаундирование.

— фракция тяжелого газойля коксования (350 – к.к. °С)

а) гидроочистка;

б) часть фракции может быть направлена на рециркуляцию в случае перевода УЗК на увеличение выпуска нефтяного кокса;

в) каталитический крекинг или гидрокрекинг. Гидрокрекинг позволяет использовать в качестве сырья как легкие, так и тяжелые фракции жидких продуктов коксования, так как в ходе процесса даже тяжелый газойль коксования переходит в легкие дистилляты. Признается преимущество процесса гидрокрекинга для переработки жидких продуктов коксования по сравнению с каталитическим крекингом, так как в ходе первого происходит насыщение кратных связей непредельных соединений, и стоимость катализаторов для первого процесса ниже, чем для второго;

г) вовлечение фракции в компаундирование котельного топлива (сернистого и высокосернистого мазута).

Список использованных источников

- 1 Капустин, В. М. Технология переработки нефти. Часть II. Физико-химические процессы». 2-е издание. Переработанное и дополненное. М., изд. «Нефть и газ» РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, 2013, 418 с.
- 2 Смидович, Е. В. Технология переработки нефти и газа. Ч. 2-я. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов. 3-е изд., пер. и доп. – М.: Химия, 1980 г. – 328 с.
- 3 ОАО «Ачинский НПЗ ВНК» Комбинированная установка производства нефтяного кокса. Проектная документация. Том 5. Сведения об инженерном оборудовании, о сетях инженерно-технического обеспечения, перечень инженерно-технических мероприятий, содержание технологических решений.
- 4 Кузьмина, Р. И. Технология переработки нефти и газа – Саратов: Изд-во Научная книга, 2010. – 254с.
- 5 Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. Уфа: Гилем, 2002. 672с.
- 6 Твердохлебов, В. П. Нефтяной кокс для алюминиевой промышленности. Технология и свойства.: / Твердохлебов, В. П. Храменко, С. А. Journal of Siberian Federal University/ Chemistry 4 (2010 3) 369-386
- 7 Теляшев, Э.Г. Нефтяной кокс в России – перспективные технологии. ГУП Институт нефтехимпереработки РБ, г. Уфа. «Территория нефтегаз» \ №4 \ апрель \ 2006г
- 8 Интернет портал Э-Хим. Чистая химия. URL: <http://e-him.ru>
- 9 ГОСТ Р 51947-2002 Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии. – Введ. 9.10.2002 г. – Москва: Госстандарт, 2003. – 7 с.
- 10 ГОСТ 4333-87 Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле. – Введ. 01.07.1988 г. – Москва: Стандартинформ, 2006. – 7 с.

- 11 ГОСТ 11503-74 БИТУМЫ НЕФТЯНЫЕ. Метод определения условной вязкости. – Введ. 25.07.74 г. – Москва: Госстандарт, 2002. – 5 с.
- 12 ГОСТ Р 52714-2007 Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии. – Введ. 01.01.2004 г. – Москва: Стандартиформ, 2007. – 28 с.
- 13 Практикум по органической химии: Синтез и идентификация органических соединений: Учеб. пособие для хим.- технолог. спец. Вузов / Под ред. О. Ф. Гинзбурга, А. А. Петрова.- М.: Высш. шк., 1989.- 318 с., ил.
- 14 Химическая энциклопедия. Том 1: Абл - Дар / Гл. ред. И. Л. Кнунянца. — М: Изд-во «Советская энциклопедия, 1988. — 624 с.
- 15 ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – Введ. 01.01.1989 г. – Москва: Стандартиформ, 2008. – 49 с.
- 16 Химическая энциклопедия. Том 4: Пол - Три / Гл. ред. Н. С. Зефирова.— М: Научное издательство «Большая российская энциклопедия, 1995. — 640 с.