

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  
« 17.06 » 2016 2016 г.

## БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

240100.62 «Химическая технология»

Моделирование процесса коксования с варьируемым коэффициентом  
рециркуляции

Научный руководитель 17.06.2016 к.х.н., доцент  
подпись, дата Лесик инициалы, фамилия

Выпускник 14.06.16 К. Е. Порошина  
подпись, дата инициалы, фамилия

Консультант:  
Экспериментальная часть 17.06.16 С.С. Косицына  
наименование раздела подпись, дата инициалы, фамилия

Нормоконтролер 17.06.2016 Е. И. Лесик  
подпись, дата 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  
Погор В. П. Твердохлебов  
подпись  
«10 » 05 2016 г.

**ЗАДАНИЕ  
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ  
в форме БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

Студенту: Порошиной Ксении Евгеньевне

Группа: НБ 12-09 Направление (специальность): 1203.01

Химическая технология

Тема выпускной квалификационной работы: «Моделирование процесса коксования с варьируемым коэффициентом рециркуляции»

Утверждена приказом по университету № 6141/с от 10 июля 2016

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

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

Перечень разделов ВКР: Введение. 1 Обзор и анализ научно – технической литературы. 2 Экспериментальная часть. Заключение. Список сокращений

Список использованных источников

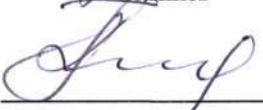
Перечень графического материала: 16 слайдов Microsoft PowerPoint

Руководитель ВКР

  
подпись

Е. И. Лесик

Задание принял к исполнению

  
подпись

К. Е. Порошина

« 10 » июль 2016 г.

## **РЕФЕРАТ**

Бакалаврская работа по теме «Моделирование процесса коксования с варьируемым коэффициентом рециркуляции» содержит 55 страниц текстового документа, 17 иллюстраций, 9 таблиц и данные 23 литературных источников.

**Ключевые слова:** нефтяной кокс, замедленное коксование, рециркуляция, свойства нефтяного кокса.

Целью работы является количественный и качественный анализ продуктов коксования тяжёлых остатков нефтепереработки ОАО «АНПЗ ВНК», а также оценка влияния рециркуляции на свойства дистиллятов и кокса.

В ходе выполнения научно-исследовательской работы был выполнен литературный обзор, содержащий сведения об основных термодеструктивных процессах глубокой переработки нефти, о технологиях ведения процесса коксования и его основах, о факторах, влияющих на качество продуктов коксования.

В рамках экспериментальной части работы, на опытно-экспериментальной установке коксования, был проведён ряд экспериментов, по выявлению зависимостей количественных и качественных показателей продуктов от коэффициента рециркуляции. На основании полученных данных, был выбран оптимальный режим работы установки.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
1 Обзор и анализ научно – технической литературы.....	7
1.1 Основные термодеструктивные процессы переработки нефти.....	7
1.2 Основные разновидности процесса коксования в промышленности.....	10
1.3 Химизм процесса коксования.....	13
1.4 Промышленная технология процесса замедленного коксования.....	15
1.5 Сырье для коксования.....	17
1.6 Факторы, влияющие на качество продуктов коксования.....	18
1.6.1 Температура нагрева сырья.....	18
1.6.2 Давление в камере коксования.....	19
1.6.3 Сырье коксования.....	19
1.6.4 Однородность кокса.....	20
1.6.5 Время коксования.....	21
1.6.6 Глубина переработки нефти.....	21
1.6.7 Охлаждение и выгрузка кокса.....	21
1.6.8 Транспортировка и хранение кокса.....	22
1.6.9 Прокаливание (кальцинация) кокса.....	22
1.7 Влияние коэффициента рециркуляции на процесс коксования.....	22
2 Экспериментальная часть.....	23
2.1 Описание методик эксперимента.....	24
2.2 Результаты экспериментов.....	30
2.3 Результаты и их обсуждение.....	36
2.3.1 Зависимость материального баланса коксования от коэффициента рециркуляции.....	36
2.3.2 Зависимость свойств кокса от коэффициента рециркуляции.....	38
2.3.3 Зависимость выхода фракций от коэффициента рециркуляции.....	43
2.3.4 Зависимость свойств жидких продуктов от коэффициента рециркуляции.....	45
2.4 Выводы по результатам экспериментов.....	48
Заключение.....	50
Список сокращений.....	52
Список использованных источников.....	53

## **ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время важное значение в промышленности имеет глубокая переработка нефти, которая представляет собой превращение остатков первичной перегонки и тяжелых нефтяных фракций. Показателем эффективности нефтепереработки является глубина переработки нефти (ГПН) - это процент выхода всех нефтепродуктов на нефть, за вычетом топочного мазута и величины безвозвратных потерь.

По данным на 2006 год ГПН в России составляет 72%, в США 95,5%, в Западной Европе – 85 - 90%, в Китае 85%, по объемам переработки Россия занимает четвертое место [1].

Одним из самых эффективных и экономически выгодных технологических процессов, обеспечивающих увеличение ГПН, является процесс коксования тяжелых нефтяных остатков с получением электродного кокса и дистиллятных продуктов.

Мировые мощности производств коксования нефтяных остатков составляют 252,9 млн. тонн в год. Лидером в производстве как сырого, так и прокаленного кокса в настоящее время являются США, где сосредоточено более 60% мировых мощностей по прокаливанию кокса и производится около 80% всего объема кокса в мире [1]. Основной целью замедленного коксования за рубежом является максимальная выработка дистиллятов для последующего получения из них моторных топлив, а получаемый кокс рассматривается как побочный продукт, и все современные зарубежные технологии замедленного коксования направлены на снижение его выхода.

Мощности коксования по сырью на перерабатываемую нефть в РФ составляют ~ 2,5 %. Производимый на НПЗ РФ нефтяной кокс ни по объемам, ни по качеству не удовлетворяет потребностям потребителей. В 2010 г. в РФ было выработано приблизительно 1,3 млн тонн нефтяного кокса, тогда как потребность алюминиевой промышленности составляет около 2,0 млн тонн в год. В таблице 1 указаны данные по дефициту кокса на внутреннем рынке РФ.

Таблица 1 – Дефицит кокса на внутреннем рынке РФ

Тип кокса	Недостаток кокса, тыс. т
Для производства электродов	350
Для сталеплавильной промышленности	150
Для алюминиевой промышленности	1100
Для остальных отраслей	600

По данным компании РУСАЛ, потребность в коксе будет еще расти, в то время как его производство не сможет покрыть этот рост. Электродные коксы хорошего качества для электродной и алюминиевой отраслей становятся дорогостоящим дефицитом. В России почти не производится нефтяной кокс с содержанием серы менее 1% для электродной продукции, электродные заводы РФ вынуждены покупать этот кокс у зарубежных поставщиков по завышенным ценам. Для удовлетворения потребности в электродном коксе России приходится импортировать около 500 тыс. т кокса ежегодно (в основном из Китая и стран СНГ) [2]. На рисунке 1 представлена динамика потребности алюминиевой промышленности в нефтяном коксе.



Рисунок 1 – Динамика потребности алюминиевой промышленности в нефтяном коксе [1]

Все установки коксового производства в РФ эксплуатируются уже более 20 лет (за исключением установки замедленного коксования (УЗК) на ОАО «Уфанефтехим», запущенной в августе 2009 г.) и, естественно, морально и физически устарели. Высококачественный малосернистый нефтяной кокс с содержанием серы до 1,5% имеют возможность вырабатывать только три нефтеперерабатывающих завода: в Волгограде, Омске, Ангарске, что обусловлено переработкой на этих НПЗ малосернистых западносибирских нефтей. В таблице 2 представлены данные по объему производства кокса в России за 2008 год.

Таблица 2 – Объем производства кокса в России за 2008 г

Предприятие	Проектная мощность по сырью, тыс. т/год	Ввод в эксплуатацию	Кол-во установок	Тип установки	Объем производства кокса в 2008 г., тыс. т/год
ООО «Лукойл – Волгограднефтепереработка»	300 600 300	1960 1966 1982	3	УЗК 21 - 10/300, 21-10/600 21-10/7	216,4
ООО «Лукойл – Пермнефтеоргсинтез»	600	1970	1	УЗК 21- 10/3М	267,4
ОАО «Новокуйбышевский нефтеперерабатывающий завод»	1500	1985	1	УЗК 21- 10/5К	154,3
ОАО «Ангарская нефтеперерабатывающая компания»	600	1970	1	УЗК 21- 10/3М	179,3
ОАО «Газпром нефть – Омский НПЗ»	600	1971	1	УЗК 21- 10/3М	200,5
ОАО «НОВОЙЛ»	300	1956	1	УЗК 21-10	244,1
ОАО «Уфанефтехим»	1200	2009	1	УЗК	420*
Всего			9		1700 (1955)

Реализованные на установках коксования технологии устарели, что создает существенные трудности, обусловленные короткими межремонтными

пробегами установок, недостаточной автоматизацией процесса и механизацией трудоемких операций, низкими выходами и качеством получаемых продуктов, высокими потерями и эксплуатационными затратами [2].

Вышеуказанное подтверждает высокое значение процесса коксования не только для углубления переработки нефти (что остается весьма актуальным для России), но и для получения важного ценного продукта - кокса. Поэтому специалистами - нефтепереработчиками предлагается расширение коксового производства за счет строительства новых установок коксования на действующих НПЗ.

Стоит отметить, что несмотря на неопровергимую ценность кокса многие НПЗ стали переориентировать УЗК на процессы с максимальным выходом более дорогостоящих дистиллятов и минимальным выходом кокса, который в среднем составляет 25%.

Каждое направление потребления предъявляет специфические требования к качеству получаемой продукции. Определение оптимальных технологических параметров для получения продукции с заданными показателями качества является важной производственной задачей .

В данной работе проведено физическое моделирование процесса коксования на экспериментальной лабораторной установке.

## **1      Обзор и анализ научно-технической литературы**

### **1.1    Основные термодеструктивные процессы переработки нефти**

Широкое внедрение в промышленности деструктивных процессов дает возможность значительно углубить переработку нефти и, следовательно, увеличить производство различных ценных нефтепродуктов, не привлекая для этого дополнительные ресурсы нефти. К таким процессам относятся: термический крекинг высококипящего или остаточного дистиллятного сырья,

коксование, пиролиз, процесс получения технического углерода (сажи), пекование и процесс получения нефтяных битумов.

Термический крекинг – процесс, осуществляемый в трубчатой печи при повышенном давлении от 2 до 4 МПа и температуре 500 – 540 °С для получения газа и жидких продуктов. В настоящее время термический крекинг применяется для подготовки дистиллятов перед установками коксования и производства газойля. Недостатком этого процесса, особенно тяжелых видов сырья, является незначительная конверсия и невысокий выход светлых нефтепродуктов, что связано с коксообразованием в змеевиках печи. Применительно к тяжелым нефтяным остаткам важное значение в промышленности имеет лишь разновидность этого процесса – висбакрекинг. Процесс эндотермический, осуществляется в жидкой фазе. Он представляет собой легкий крекинг с ограниченной глубиной термолиза, проводимый при пониженных давлениях (1,5 – 3 МПа) и температуре с целевым назначением снижения вязкости котельного топлива. Процесс отличается простым технологическим оформлением. В промышленности применяются две разновидности висбакрекинга: печной и с использованием выносной реакционной камеры (сокинг – камеры). Печной крекинг представляет собой высокотемпературный процесс с большим временем контакта, а крекинг с сокинг – камерой – низкотемпературный процесс с большим временем контакта. Применение сокинг - камеры повышает селективность процесса, уменьшает расход тепла, увеличивает глубину превращения сырья, снижает закоксовывание змеевика печи и увеличивает межремонтный пробег. На современных НПЗ висбакрекинг позволяет сократить производство тяжелого котельного топлива, уменьшить количество прямогонных дистиллятов для разбавления тяжелых, высоковязких остатков, используемых в качестве котельного топлива, расширить ресурсы сырья для каталитического крекинга и гидрокрекинга, а также выработать дополнительное количество легких и средних дистиллятов, используемых как компоненты моторных и печных топлив.

Коксование – длительный процесс термолиза тяжелых остатков или ароматизированных высококипящих дистиллятов при невысоком давлении и температурах 470-540 °С. Основное целевое назначение коксования – производство нефтяных коксов различных марок в зависимости от качества перерабатываемого сырья. При коксовании происходит структурное перераспределение водорода между утяжеляющим остатком – коксом, и более богатыми водородом газообразными и жидкими продуктами, которые состоят из газовых, бензиновых и газойлевых фракций.

Пиролиз – высокотемпературный (750-800°С) термолиз газообразного, легкого или среднедистиллятного углеводородного сырья, проводимый при низком давлении и исключительно малой продолжительности. Основным целевым назначением пиролиза является производство олефинсодержащих газов. В качестве побочного продукта при пиролизе получают высокоароматизированную жидкость широкого фракционного состава с большим содержанием непредельных углеводородов.

Процесс получения технического углерода (сажи) – исключительно высокотемпературный (свыше 1200°С) термолиз тяжелого высокоароматизированного дистиллятного сырья, проводимый при низком давлении и малой продолжительности. Этот процесс можно рассматривать как жесткий пиролиз, направленный не на получение олефинсодержащих газов, а на производство твердого высокодисперсного углерода – продукта глубокого термического разложения углеводородного сырья по существу на составляющие элементы.

Пекование - процесс термолиза тяжелого дистиллятного или остаточного сырья, проводимый при пониженном давлении, умеренной температуре (360-420°С) и длительной продолжительности. Помимо целевого продукта – пека – в процессе получают газы и керосино – газойлевые фракции.

Процесс получения нефтяных битумов – среднетемпературный продолжительный процесс окислительной дегидроконденсации тяжелых нефтяных остатков при атмосферном давлении и температуре 250-300°С [5].

## **1.2 Основные разновидности процесса коксования в промышленности**

Коксование – процесс, осуществляемый по следующим вариантам: периодическое (в кубах), полунепрерывное или замедленное коксование (коксование в необогреваемых камерах), непрерывное коксование в «кипящем» слое (флюидкокинг) и термоконтактный крекинг на порошкообразном теплоносителе ( флексикокинг).

Периодическое коксование нефтяных остатков в кубах является устаревшим, наиболее технологически простым способом. Его применяют для получения электродного кокса – крупнокускового. Процесс ведется в обогреваемых кубах, под которыми находится печь с форсунками. Куб заполняется наполовину сырьем, полурудроном или крекинг – остатком, которое в процессе нагрева претерпевает различные химические превращения, а остаток (кокс) уплотняется до состояния коксового пирога. Продукты испарения выводятся, конденсируются и направляются на дальнейшее использование. После окончания цикла коксования куб прокаливают для удаления недококсованных летучих компонентов, открывают боковые люки и вручную производят выгрузку кокса. Температура процесса 450 - 490 °С, время коксования составляет 6 - 8 часов. Однако этот процесс не перспективен из-за малой производительности, неэкономичности, небольшого срока службы кубов, а также трудности при выгрузке кокса. Максимальный выход кокса достигает 50 % мас. на сырье (выход светлых нефтепродуктов невысокий – до 25 % мас. на сырье). Тем не менее, некоторые малотоннажные сорта нефтяного кокса получают в кубах до настоящего времени [6].

Непрерывное контактное коксование, осуществляющееся в «кипящем» слое частиц кокса., или флюидкокинг, применяют при переработке нефтяных остатков (мазутов, гудронов, экстрактов деасфальтизации, тяжелых и битуминозных нефтей с высоким содержанием металлов и высокой коксуемостью) с получением в качестве целевых компонентов газа и жидкых

дистиллятов. В мире работают около 30 установок непрерывного коксования - в Аргентине, Канаде, Венесуэле, Мексике, Румынии, Нидерландах, Японии. В США таких установок 20, из них 7 - flexicoking.

При непрерывном термоконтактном крекинге с газификацией образующегося кокса (флексикокинг) достигается максимальная (из рассматриваемых процессов) степень конверсии сырья в газообразные и жидкие продукты с выходом 99 % мас. на сырье. Кроме газов при флексикокинге получают большое количество топливных дистиллятов, которые становятся качественными компонентами моторного топлива после последующего процесса каталитического облагораживания, а также топливный газ, технологично поддающийся сероочистке. 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 дальнейшей переработки порошкообразного кокса.

Полунепрерывное или замедленное коксование в необогреваемых камерах получило наибольшее распространение в промышленной мировой практике. Его основное назначение – получение крупно – кускового нефтяного кокса. Название «замедленное» в рассматриваемом процессе коксования связано с особыми условиями работы реакционных змеевиков трубчатых печей и реакторов (камер) коксования. Процесс идет в необогреваемых вертикальных камерах диаметром 4 - 6 метров и высотой 25 - 30 метров. Давление в реакторе 0,14 - 0,4 МПа. Камеры заполняют нагретым до 480 - 520°C сырьем, которое в значительной степени разлагается и 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 [5].

Широкое внедрение процесса замедленного коксования в схему НПЗ объясняется рядом факторов, основными из которых являются следующие: возможность квалифицированного использования мелких и крупных фракций

кокса в цветной металлургии и в некоторых других отраслях промышленности, потребляющих углеродистое сырье; термодеасфальтизация и деметаллизация нефтяного сырья; полное превращение остаточного сырья и ликвидация производства котельного топлива; высокая производительность установок; гибкость и устойчивость работы установок указанного типа с использованием в качестве сырья остатков первичного и вторичного происхождения при достаточно больших колебаниях их качества; длительный межремонтный пробег установок и высокая эффективность использования рабочего времени, благодаря полупериодичному режиму производства; возможность получения большого ассортимента кокса и дистиллятных продуктов, пригодных для дальнейшей квалифицированной переработки на НПЗ с целью получения моторных топлив; за счет многопараметрического управления процессом коксования можно легко варьировать выходы продуктов относительно друг друга; процесс давно внедрен в промышленность и поддерживается поставщиками химических материалов, продавцов специального оборудования. Также процесс коксования является экологически безопасным и экономически выгодным.

На рисунке 2 приведено сопоставление эксплуатационных затрат различных процессов переработки остаточного сырья. Процессы коксования не требуют больших затрат, особенно процесс коксования в кипящем слое частиц кокса и дают широкую гамму дистиллятных продуктов, а также нефтяной кокс различного назначения.

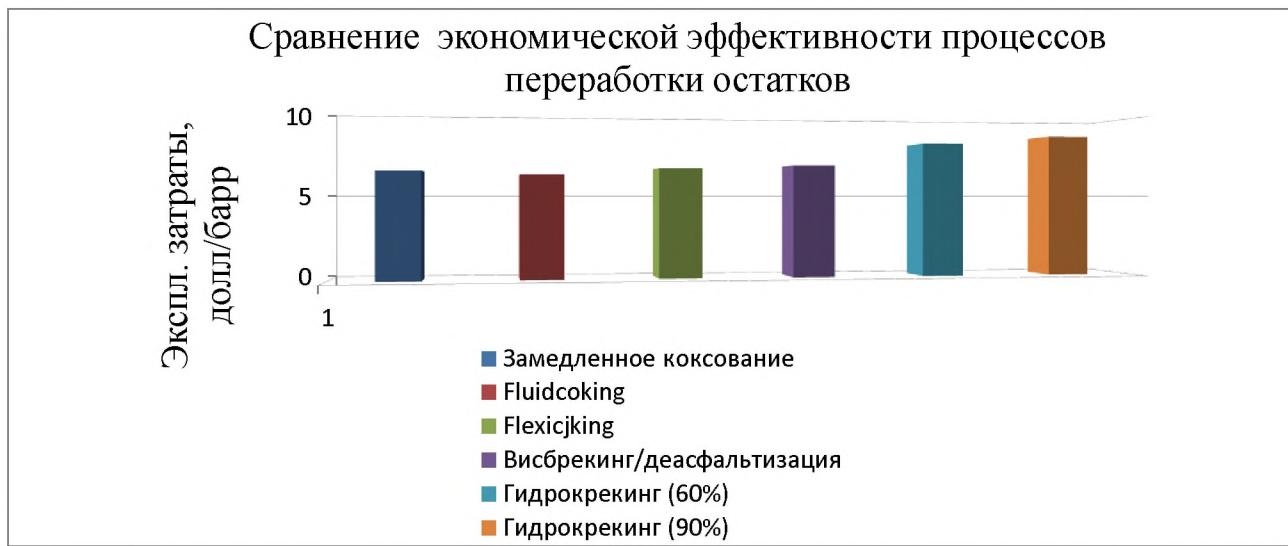


Рисунок 2 – Сравнение экономической эффективности процессов переработки остатков

### 1.3 Химизм процесса коксования

Вакуумные остатки, перерабатываемые на установке замедленного коксования, состоят из следующих компонентов: высокомолекулярных и сравнительно высокоароматичных асфальтенов - наиболее тяжелых и трудных для переработки компонентов, имеющих высокий уровень содержания металлов; смол – длинноцепочных углеводородов промежуточной ароматичности, в которых растворены асфальтены. Смолы относятся к тяжелым маслам, содержащим гетероатомные органические соединения серы, азота и тяжелых металлов. Установка коксования термически расщепляет эти компоненты на более легкие и ценные жидкие и газообразные продукты, оставляя наиболее тяжелую часть сырья в виде твердого кокса.

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

Реакции распада, при которых молекулы исходного сырья расщепляются на более мелкие молекулы, являются эндотермическими реакциями, требующими подвода тепла извне.

Реакции полимеризации, конденсации и уплотнения, при которых молекулы сырья, получившиеся при первоначальном распаде, соединяются в новые молекулы другого строения – являются экзотермическими, протекающими с выделением тепла. В результате образуются высокомолекулярные соединения (продукты), бедные водородом (смолы, асфальтены, кокс).

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

Различные углеводороды, содержащиеся в нефтяных остатках, в условиях температур коксования ведут себя по разному. Наиболее склонны к реакциям уплотнения и образованию кокса ароматические углеводороды. Предельные углеводороды (парафиновые, алканы) способны только к реакциям распада и не вступают в реакции уплотнения. Нафтины занимают промежуточное положение. Непредельные углеводороды играют значительную роль в процессах коксообразования, особенно когда они вступают в реакцию с ароматикой.

Реакции расщепления предельных (парафиновых) углеводородов идут по углеродной связи С-С на две части. При умеренной температуре 400-500°C этот разрыв происходит посередине или вблизи середины углеводородной цепи, в результате чего образуются новые молекулы предельного и непредельного углеводородов. Новые молекулы предельных углеводородов, образовавшиеся вследствие термического крекинга, далее распадаются еще на более простые. Они не вступают в реакции уплотнения и не могут образовывать кокс.

В процессе крекинга олефинов (непредельные углеводороды), при температурах до 400 °C преобладают реакции полимеризации.

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

Циклопарафины (нафтины) распадаются по механизму параллельных реакций, т.е. на олефины и диолефины. Энергия активации крекинга

циклогексана практически не отличается от энергии активации крекинга парафиновых углеводородов с таким же числом углеродных атомов.

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

Процесс карбоидообразования, как конечный этап последовательно идущих реакций поликонденсации, в виде схемы представил М.Д.Тиличеев:

ароматические → высококипящие конденсированные ароматические →  
→асфальтены → карбоиды.

Согласно этой схеме, существует генетическая связь между исходным сырьем и специфическими свойствами получаемого кокса.

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.

#### **1.4 Промышленная технология процесса замедленного коксования**

Подготовленное сырье подвергают глубокому термическому крекингу на установках замедленного коксования (УЗК), схема которой представлена на рисунке 3. В состав одной единицы УЗК входят две необогреваемые камеры коксования (высота 30 м, диаметр до 8 м), ректификационная колонна, трубчатая печь, насосы, вспомогательное оборудование. Поток разогретого в трубчатой печи сырья ( $490 - 510^{\circ}\text{C}$ ) под давлением подается в одну из камер. Высокая скорость потока в печи препятствует коксованию сырья на стенках труб, но при резком снижении скорости потока в камере индуцируется процесс коксования в результате реакций расщепления и полимеризации углеводородов («процесс замедленного коксования»). На рисунке 3 показана технологическая схема процесса коксования.

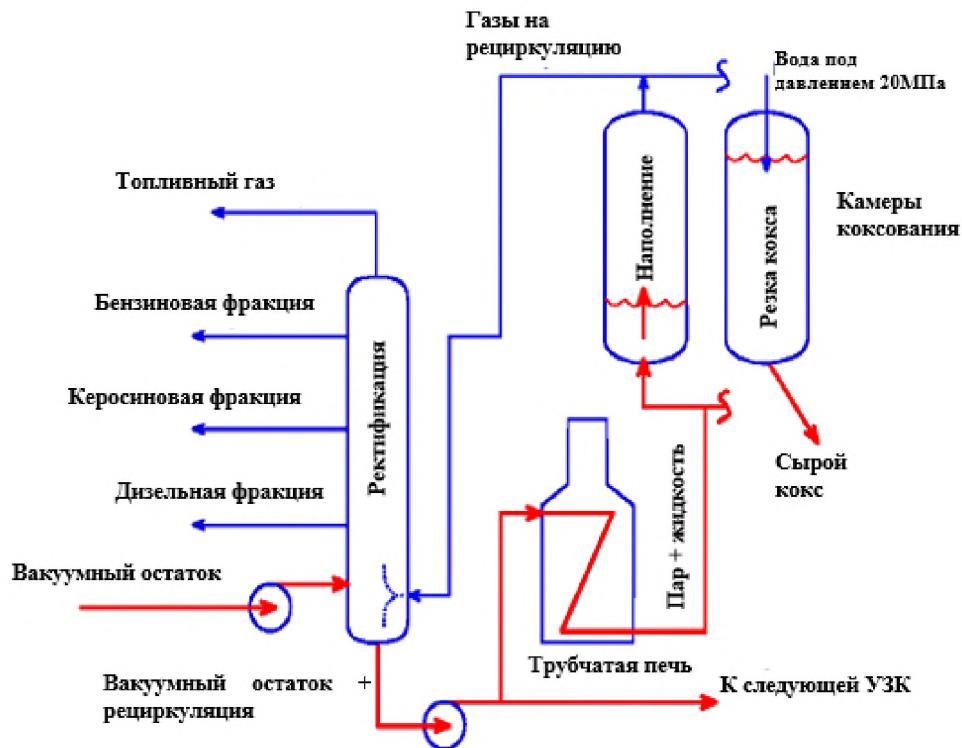


Рисунок 3 – Схема процесса замедленного коксования [7]

Камера заполняется снизу, что увеличивает эффективность коксования за счет непрерывного взаимодействия образующегося кокса с потоком свежего горячего сырья. Материал в нижней части камеры формируется в губчатую структуру, через которую проходят жидкие продукты и газы, увеличивая степень его карбонизации. Кокс формируется со скоростью 1 м/ч при температуре 450 °C и давлении в несколько атмосфер. Летучие продукты реакций разложения покидают камеру и направляются в ректификационную колонну, где разделяются на три потока: топливный газ, жидкое топливо и тяжелые нефтепродукты. Газ направляют на газофракционирующую установку для получения пропан – бутановой фракции или в качестве технологического топлива. Получаемый бензин содержит непредельные углеводороды и химически нестабилен. В дальнейшем его подвергают гидроочистке и риформингу. Керосин и легкий газойль используют как компонент дизельного, печного и газотурбинного топлива. Тяжелый газойль применяют как компонент

котельного топлива. Тяжелые компоненты, которые не успели прореагировать полностью в одном цикле коксования, смешиваются со свежим потоком сырья и направляются на рециркуляцию в камеру коксования. После заполнения объема камеры на 75-80 %, поток сырья переключается на загрузку второй камеры. Свежий кокс пропаривают, охлаждают водой и выгружают струей воды, вводимой специальными резаками под давлением 15-20 МПа в предварительно пробуренную центральную скважину. После выгрузки кокса камеру закрывают и готовят к новому циклу. Замедленное коксование – полунепрерывный процесс. Камеры УЗК работают поочередно: одна из камер заполняется сырьем, вторая – разгружается и чистится. Таким образом, камеры работают периодически, а трубчатая печь и ректификационная колонна непрерывно. Крупные НПЗ могут содержать от 2-х до 3-х единиц УЗК [7].

## 1.5 Сырье для коксования

В процессе производства высококачественных электродных коксов решающее значение имеет сырье коксования, которое должно иметь дистиллятное происхождение, высокую плотность и ароматичность, низкое содержание серы и металлов, умеренную коксуемость.

Первичным сырьем коксования служат тяжелые нефтяные остатки, с установок легкого крекинга гудрона, атмосферные, ТГ каталитического крекинга, гидроочищенные остатки, природные битумы. Они представляют собой смесь высокомолекулярных углеводородов и соединений, содержащих, кроме углерода и водорода, еще и гетероатомы: серу, кислород, азот и в небольших количествах металлы – ванадий, никель, кобальт, железо, молибден, титан и др. (в виде производных) [7]. В результате контакта первичного сырья с восходящим потоком газов и паров продуктов коксования оно нагревается, при этом низкокипящие его фракции испаряются, а тяжелые фракции паров конденсируются и смешиваются с сырьем, образуя так называемое вторичное сырье.

Самым распространенным сырьем коксования в настоящее время является прямогонный гудрон от переработки нефти с различным содержанием серы [8, 9, 10]. К недостаткам данного сырья относятся низкое качество получаемого кокса - высокие зольность, содержание серы, примесей и реакционная способность, низкая действительная плотность после прокаливания, плохая структура.

Из всех нефтяных остатков, склонных к образованию различных видов структур кокса, наиболее предпочтительными считаются ароматические концентраты (дистиллятный крекинг-остаток), а в качестве второго компонента: остаточный крекинг-остаток от термокрекинга гудронов в соотношении 60:40 % масс. [8], или гудрон в соотношении 80-85:15-20 % масс. [11, 12, 13].

## **1.6 Факторы, влияющие на качество продуктов коксования**

### **1.6.1 Температура нагрева сырья**

Повышение температуры нагрева сырья приводит к усилению реакций крекинга углеводородов и коксообразования: при этом наблюдается увеличение выхода непредельного и сероводородсодержащего газов и уменьшение выхода кокса и перераспределение выходов бензина и ДФК. Кроме этого происходит изменение углеводородного состава газа и жидких продуктов в сторону увеличения содержания непредельных углеводородов и сернистых соединений, что отрицательно сказывается на свойствах данных продуктов. Высокая температура коксования приводит к снижению содержания летучих веществ и повышению прочности коксового пирога. Твердый кокс плохо разрушается при резке водой, что может привести к серьезным проблемам при выгрузке кокса из колонны. Также отмечается, что возможности повышения температуры нагрева сырья ограничены конструкционными особенностями коксовых камер и печей. Высокая температура также повышает риск образования кокса в трубах печи и сокращает срок службы.

Оптимальная температура вторичного сырья на выходе из печи составляет 488-492 °C и на входе в коксовую камеру 473-475 °C [14, 15, 16].

### **1.6.2 Давление в камере коксования**

В результате увеличения давления происходит существенное увеличение выхода газов коксования, при этом увеличивается доля метана, снижается концентрация ненасыщенных газовых компонентов - этилена, пропилена, бутилена, а суммарный выход жидких продуктов коксования уменьшается. Снижение выхода тяжелого газойля коксования при повышении давления объясняется замедлением испарения реакционноспособных структурных звеньев сложных молекул, увеличением их концентрации в жидкой фазе и отложением на поверхности частиц кокса продуктов поликонденсации из паровой фазы, что приводит к сокращению выхода жидких продуктов и увеличению выхода кокса. Увеличивается выход кокса, что обусловлено вовлечением в процессы коксообразования и крекинга углеводородов тяжелых газойлевых фракций, так как при этих условиях их переход в газовую фазу и удаление из зоны реакции затрудняется.. Качество кокса с ростом давления улучшается: снижается содержание асфальтенов и металлических примесей. Возможности повышения давления ограничены конструкционными особенностями коксовых камер и требуют дополнительных капитальных затрат на реконструкцию, что не окупается ценой кокса. Большинство УЗК предназначены для получения максимального выхода жидких продуктов и, соответственно, проектированы на минимально возможное давление.

### **1.6.3 Сырье коксования**

Состав сырья оказывает значительное влияние на качество производимого кокса. Соединения серы и азота реагируют с образованием широкого спектра соединений, которые переходят в продукты и отходящий газ.

Из сырья с преобладанием парафиновых структур получается кокс преимущественно волокнистой структуры в отличие от кокса, полученного из сырья с преобладанием нафтеновых и ароматических структур [7].

Кокс из масел с преобладанием парафиновых структур имеет игольчатое строение, содержит щелевые широкие поры, состоит из длинных частиц, что отражает рост карбоидных образований преимущественно в длину.

Кокс из асфальтенов имеет оплавленную (шот) изотропную структуру и является результатом роста плотных коллоидных образований равномерно по всем направлениям. Шоткоксы имеют высокую прочность, низкую размольность, трудно поддаются переработке для получения фракций необходимого размера. Это энергетические коксы и используются как топливо

Кокс из смол занимают промежуточное положение между маслами и асфальтенами, имеют губчатую с невысокой степенью анизотропии структуру с включением волокнистых образований.

Наиболее подходят по стоимости и свойствам для производства анодов алюминиевых электролизеров губчатые коксы. Их получают из смешанных видов сырья, они имеют хорошую электропроводность, приемлемую прочность, невысокий коэффициент термического расширения и удобны в обработке.

#### **1.6.4 Однородность кокса**

Верхний слой кокса в реакторе формируется из более легких, вспененных компонентов сырья. Время его нахождения в условиях коксования минимальное, поэтому он содержит значительно больше летучих веществ. Этот кокс «мягкий» и подвергается наибольшему разрушению при резке и транспортировке. Режим коксования с постепенным увеличением температуры позволяет снизить содержание летучих в верхнем слое (рис. 5). Неоднородна прочность кокса и по диаметру камеры: в центре максимальная прочность, у стенки – минимальная. Приблизительно 10 % кокса из камеры коксования

могут быть «некальцинируемыми», и производство оптимизируется для минимизации этой составляющей кокса [7].

### **1.6.5 Время коксования**

Обычно время коксования занимает от 12 до 24 ч. Длительность коксования определяется общей производительностью НПЗ. Сокращение времени коксования по требованию основной технологии приводит к увеличению содержания летучих веществ в зеленом коксе, снижению плотности и увеличению пористости прокаленного кокса. Особенно это сказывается на качестве кокса, который расположен в верхнем слое реактора. Поскольку увеличение температуры коксования способствует уменьшению содержания летучих веществ, то сокращение времени может быть компенсировано увеличением температуры [7].

### **1.6.6 Глубина переработки нефти**

Глубина переработки определяется максимальной температурой дистилляции. Чем выше температура дистилляции, тем больше плотность и средний молекулярный вес остатка. При глубокой переработке нефти получаются остатки с большим содержанием асфальтенов, металлических примесей и серы. Металлические примеси в основном распределяются в коксе, сера распределяется равномерно между коксом и газовой фракцией [7].

### **1.6.7 Охлаждение и выгрузка кокса**

Для охлаждения и резки кокса используется оборотная вода. Содержащиеся в воде примеси кальция и натрия концентрируются при охлаждении и испарении на гранулах кокса. Примеси натрия и кальция

увеличивают реакционную способность в воздухе и СО<sub>2</sub>. Контроль качества оборотной воды на НПЗ выступает одним из методов повышения стойкости кокса к окислению [7].

### **1.6.8 Транспортировка и хранение кокса**

Одним из важнейших показателей кокса является содержание золы. Зольность определяется, прежде всего, качеством сырья: содержание металлов в коксе пропорционально зольности исходной нефти. Зольность увеличивается при выгрузке, транспортировке и контакте кокса с металлическими поверхностями (коксовая камера, дробилки, грохоты, конвейеры), где происходит измельчение и загрязнение кокса железом. При хранении кокса на открытых площадках при погрузке и разгрузке возникает вероятность загрязнения кокса кремнием и алюминием [7].

### **1.6.9 Прокаливание (кальцинация) кокса**

Высокое содержание летучих веществ, отсутствие электропроводности, низкая плотность и механическая прочность делают сырой кокс малопригодным в производстве анодов. Опытное использование сырого кокса в производстве анодной массы для самообжигаемых анодов Содерберга показало что экспериментальные аноды имели хорошую плотность и стойкость к окислению, но очень высокое электросопротивление [7].

## **1.7 Влияние коэффициента рециркуляции на процесс коксования**

Одним из технологических факторов увеличения выхода и повышения твердости кокса, улучшения его качества в процессе производства является рециркуляция газойлевых фракций коксования [5]. Коэффициент рециркуляции

– это отношение суммарного объема продуктов, идущих на коксование (свежее сырье + рециркуляция), к объему свежего сырья, поступающего со ступеней переработки нефти. Увеличение коэффициента рециркуляции приводит к снижению содержания в коксе ванадия и никеля и уменьшает его прочность, снижает выход жидких продуктов коксования, используемых обычно в качестве сырья для производства моторных топлив, увеличивая при этом их ароматичность, несколько увеличивается выход кокса на в пересчете на сырье.

В литературных источниках сказано, что с увеличением коэффициента рециркуляции растут выход газа, бензина, и тяжелого газойля. В случае при коэффициенте рециркуляции равном 1,5 в сравнении с работой без использования рециркулята, увеличиваются: выход газов и потери (с 11,4 до 12,8% масс); выход бензина (с 8,9 до 10,4% масс); выход тяжелого газойля (с 11,4 до 16,0% масс).

Парафино-нафтеновые углеводороды оказывают не столь заметное влияние на выход газов, так как известно, что при температурах около 500°C и высоких давлениях место разрыва связи С-С перемещается к концам молекулы, что способствует увеличению выхода жидких углеводородов. В случае высоких температур и низких давлений (пиролиз) получается большое количество реакционно-способных низкомолекулярных углеводородов [18,19,20].

Определяющее влияние фракционного состава рециркулята на качество получаемого кокса требует поиска технологического оформления процесса в таком виде, когда практически постоянно во вторичное сырье коксования подается рециркулят широкого фракционного состава. Этот вопрос достаточно актуален в настоящее время.

## 2 Экспериментальная часть

Основной целью работы является количественный и качественный анализ продуктов коксования тяжёлых остатков нефтепереработки ОАО «АНПЗ ВНК», а также оценка влияния рециркулята на свойства дистиллятов и кокса.

Определение летучих компонентов осуществлялось в муфельной печи Nabertherm L9/11/SKM (Германия) согласно [23].

## 2.2 Результаты экспериментов

Был проведен ряд экспериментов при различных условиях ведения процесса коксования, для выявления зависимости материального баланса от изменения технологического режима. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Материальный баланс процесса коксования

Номер пробы	Масса навески сырья, г	Наименование сырья	Коэффициент рециркуляции	Температура коксования, °С	Время коксования, час	Масса кокса, г	Выход кокса, %	Масса жидких продуктов, г	Выход жидких продуктов, %	Масса газа, г	Выход газа, %
1	99,64	Гудрон	1	480	5	15,52	15,57	72,48	72,74	11,65	11,69
2	100,79	Гудрон	1	500		7,43	7,37	75,54	74,95	17,82	17,68
3	97,64	Мазут	1	500		6,52	6,68	84,59	86,64	6,52	6,68
4	99,36	Мазут	1	480		9,19	9,25	81,85	82,38	8,31	8,366
5	100,52	Гудрон	1,2	480		17,57	17,48	72,38	72,01	10,57	10,52
6	102,55	Гудрон	1,2	500		7,97	7,77	75,77	73,89	18,81	18,34
7	97,66	Гудрон	1	480		12,49	12,79	73,17	74,91	12,00	12,29
8	88,27	Гудрон	1,5	500		11,86	13,44	59,84	67,70	16,57	18,77
9	110,85	Гудрон	1	470		22,80	20,57	79,32	71,56	8,73	7,88
10	95,76	Гудрон	1	490		6,35	6,63	74,97	78,29	14,44	15,08
11	97,66	Гудрон	1,5	480		15,13	15,49	75,24	77,04	7,29	7,46

Было проведено 11 экспериментов, из них 4 – с добавлением рециркулята. Время коксования составляло 5 часов. Давление атмосферное – 101,3 кПа.

В результате коксования были получены жидкие продукты, которые были подвергнуты разгонке для определения фракционного состава. Результаты эксперимента представлены в таблице 5. А твердый продукт коксования – кокс был исследован на содержание металлов, серы и на истинную плотность.

Таблица 5 – Результаты фракционной разгонки

Номер пробы	Состав пробы	Температура начала кипения, °C	Масса жидких НП коксования, г	Масса фракции н.к-180°C, г	Выход фракции, %	Масса фракции 180°C-360°C, г	Выход фракции, %	Масса остатка, г	Выход фракции, %
1	Гудрон	67	72,48	-	-	-	-	-	-
2	Гудрон	69	76,54	7,03	9,19	42,04	54,93	27,48	35,89
5	80% - Гудрон 20% - рециркулят	58	72,38	6,52	9,01	29,28	40,45	36,58	50,54
6	80% - Гудрон 20% - рециркулят	71	73,77	5,67	7,69	31,63	42,88	36,47	49,44
8	50% - Гудрон 50% - рециркулят	69	70,88	5,13	7,24	28,14	39,70	37,61	53,06
11	50% - Гудрон 50% - рециркулят	66	75,24	7,13	9,48	28,05	37,28	40,06	53,24

В результате эксперимента было получено 3 фракции: бензиновая фракция ЛГ или дизельная фракция, а также тяжелая газойлевая. В дальнейшем было решено исследовать все фракции на содержание в них серы, а тяжелый газойль использовался также в качестве рециркулята.

Результаты эксперимента по определению серы в продуктах коксования представлены в таблице 6.

Содержание серы в продуктах 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.

Таблица 6 – Содержание серы в продуктах коксования

Номер пробы	Состав пробы	Содержание серы в коксе, ppm	Содержание серы в коксе, % масс.	Содержание серы во фракции Н.К-180°C, ppm	Содержание серы во фракции Н.К-180°C, % масс.	Содержание серы во фракции 180°C-360°C, ppm	Содержание серы во фракции 180°C-360°C, % масс.
1	Гудрон	9782,64	0,98	4161,68	0,41	8064,55	0,8065
2	Гудрон	9353,62	0,94	4529,66	0,45	8433,78	0,8434
5	80% - Гудрон 20% - рециркулят	9732,68	0,97	3741,88	0,37	8066,11	0,8066
6	80% - Гудрон 20% - рециркулят	8743,95	0,88	4018,84	0,40	8425,95	0,8426
8	50% - Гудрон 50% - рециркулят	8657,64	0,87	-	-	-	-
11	50% - Гудрон 50% - рециркулят	9697,99	0,97	3628,70	0,36	7821,94	0,7822

В коксе, в зависимости от природы нефти, сосредотачивается порядка 20-35% всей серы, содержащейся в исходном остатке [21]. Содержание серы во всех пробах кокса не превышает 1%.

Наибольшее значение концентраций серы в жидких НП наблюдается во фракции тяжелого газойля – до 0,8434 % масс, так как его состав по некоторым показателям наиболее близок к нефтяному коксу и характеризуется высоким содержанием смолистых, асфальтеновых, карбоидных веществ, а также полициклических ароматических углеводородов.

Наименьшее значение содержания серы и меркаптанов наблюдается в бензиновой фракции – до 0,45% масс. 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.

В ходе экспериментальной части работы была определена истинная плотность кокса, а также плотность жидкого нефтепродукта – фракции легкого газойля. Результаты представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Плотность продуктов коксования

Номер пробы	Состав пробы	Масса навески кокса, г	Истинная плотность кокса, г/см <sup>3</sup>	Плотность фракции ЛГ, г/см <sup>3</sup>
1	Гудрон	6,2963	1,3654 ( $\pm 0,0004$ )	0,85223
2	Гудрон	2,3705	1,4112 ( $\pm 0,008$ )	0,85516
5	80% - Гудрон 20% - рециркулят	5,7362	1,2355 ( $\pm 0,0002$ )	0,85759
6	80% - Гудрон 20% - рециркулят	3,3687	1,4147 ( $\pm 0,0029$ )	0,86910
8	50% - Гудрон 50% - рециркулят	4,5142	1,3826 ( $\pm 0,0007$ )	0,87192
11	50% - Гудрон 50% - рециркулят	6,6838	1,3353 ( $\pm 0,0012$ )	0,87002

Плотность нефтепродуктов зависит от вида сырья и возрастает с утяжелением фракционного состава. Так же на величину плотности оказывает влияние наличие растворенных газов и общее количество смолистых веществ.

Закономерности изменения плотности жидких продуктов коксования напрямую связаны с содержанием легких ароматических углеводородов в сырье и обратно пропорциональны наличию в нем средних ароматических углеводородов и асфальтенов.

Так как дистилляты коксования характеризуются высоким содержанием непредельных углеводородов, склонных к осмолению, полимеризации и поликонденсации, стабильность показателя плотности светлых фракций является весьма низкой. При нарушении условий хранения плотность жидких проб увеличивается, пусть незначительно.

В ходе работы было исследовано содержание никеля, ванадия, а также их оксидов в коксе. Результаты представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Содержание металлов и их оксидов в коксе

Номер пробы	Содержание оксида никеля, %	Содержание никеля в коксе, %	Содержание оксида ванадия, %	Содержание ванадия в коксе, %
1	0,051	0,040	0,217	0,1651
2	0,059	0,046	0,237	0,1803
5	0,059	0,046	0,225	0,1712
6	0,059	0,046	0,225	0,1712
8	0,039	0,031	0,160	0,1217
11	0,034	0,026	0,138	0,1050

По ГОСТ [23] массовая доля ванадия составляет 0,01-0,015%. В соответствии с едиными корпоративными требованиями работников алюминиевой промышленности, содержание никеля должно находиться в пределах 0,005-0,022 %. Данные, полученные в результате эксперимента, показывают значительное превышение концентраций металлов в коксе.

Для кокса важным показателем является выход летучих веществ. Результаты эксперимента представлены в таблице 9.

Как известно из литературных источников [13], типичные значения содержания летучих веществ в коксе составляют от 8% до 12% масс. На основании таблицы 9 можно сделать вывод, что из 6 проб кокса только 3 удовлетворяют требованиям алюминиевой промышленности, не превышая допустимый уровень летучих компонентов, равный 10 процентам.

Таблица 9 – Выход летучих веществ

Номер пробы	Летучие компоненты, %
1	10,41613
2	7,154993
5	13,84063
6	6,510129
8	7,484809
11	17,81457

Выход летучих веществ в первую очередь определяются глубиной протекания термохимических превращений, характеризуемой режимом коксования – его конечной температурой, скоростью прогрева, длительностью процесса

Пониженное содержание летучих веществ ведет к повышению прочности коксового пирога. Твердый кокс плохо разрушается при резке водой, что может привести к серьезным проблемам при выгрузке кокса из колонны коксования. Также низкое содержание летучих веществ дает возможность получать более прочный кокс с повышенной насыпной плотностью, что в свою очередь будет благоприятно влиять на общую прочность анодов для алюминиевой промышленности.

Повышенный уровень летучих веществ увеличивает пористость кокса при прокаливании, а так же снижает насыпную плотность. Снижение твердости кокса, из за его высокой пористости, приводит к уменьшению среднего размера зерна и увеличению содержания мелких фракций (менее 25 мм).

## **2.3 Результаты и их обсуждение**

### **2.3.1 Зависимость материального баланса коксования от коэффициента рециркуляции**

Рециркуляцию части жидкого продукта, побывавшего в зоне реакции, широко используют на УЗК. В качестве рециркулята использовалась фракция 360°C–к.к., отогнанная от дистиллята коксования соответствующего сырья.

Газойлевая фракция коксования содержит в своем составе около 30 - 40% полициклических ароматических углеводородов. Поэтому рециркуляция этой фракции позволяет ароматизировать коксующуюся массу и повысить агрегативную устойчивость вторичного сырья и улучшить условия формирования надмолекулярных образований и структуру кокса. Однако повышение коэффициента рециркуляции ограничено, так как это приводит к снижению производительности установки по сырью и повышению энергетических затрат.

Зависимость выхода нефтепродуктов от коэффициента рециркуляции представлена на рисунке 7.

Очевидно, что с увеличением коэффициента рециркуляции выход кокса заметно увеличивается : при температуре 500°C при увеличении коэффициента рециркуляции с 1 до 1,5 выход кокса изменяется соответственно с 7,37 % до 13,44% на сырье.

Это объясняется тем, что увеличение в загрузке реактора доли высокоароматизированных углеводородов приводит к повышению растворяющей способности среды, снижает первоначальную концентрацию асфальтенов, что способствует увеличению индукционного периода коксообразования и позволяет более полно использовать коксообразующий потенциал. Это способствует большей ароматизации коксующейся массы за счет более полного отщепления алкильных цепочек и внутримолекулярной конденсации.

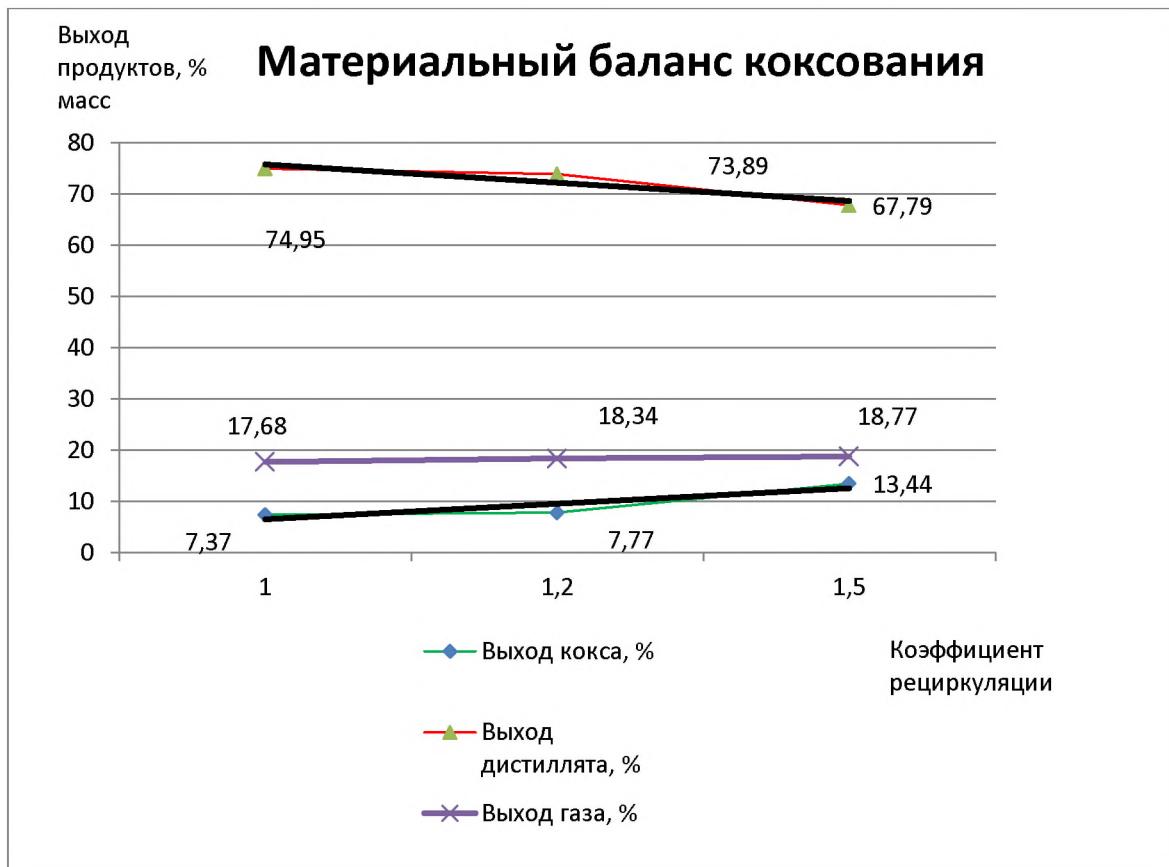


Рисунок 7 - Пример зависимости выхода нефтепродуктов от коэффициента рециркуляции при температуре 500°C

В ходе эксперимента выявлено 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.

Проанализировав влияние рециркулята на выход газа, удалось подтвердить литературных источников. С увеличением коэффициента рециркуляции с 1 до 1,5 выход газа повысился в пределах одного процента.

### 2.3.2 Зависимость свойств кокса от коэффициента рециркуляции

Зависимость истинной плотности кокса от коэффициента рециркуляции представлена на рисунке 8.

По величине истинной плотности кокса можно косвенно судить о полноте протекания процесса коксования. Значение истинной плотности кокса зависит от многих факторов процесса: скорости коксования, качества исходного сырья, выхода летучих веществ, как в процессе коксования, так и из полученного кокса.

С увеличением коэффициента рециркуляции истинная плотность кокса уменьшается, что следует из экспериментальных данных.

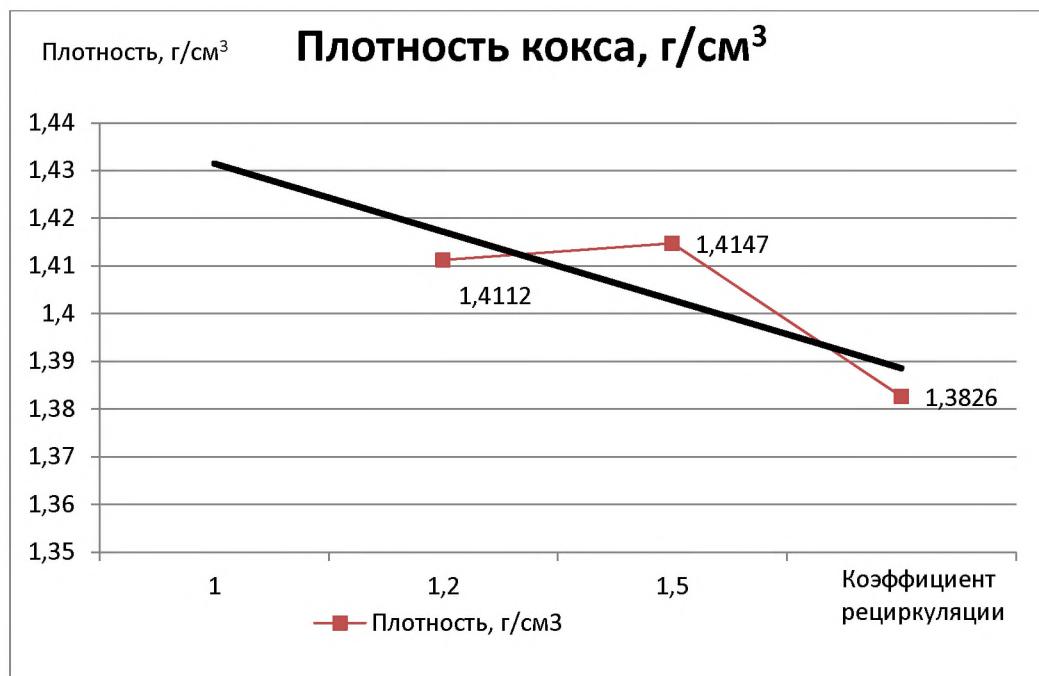


Рисунок 8— Пример зависимости истинной плотности кокса, полученного при температуре 500°C от коэффициента рециркуляции

Это можно объяснить тем, что за счет ввода рециркулята, состоящего из ПЦА, в сырье более интенсивно происходит коксообразование, улучшаются условия надмолекулярных образований и повышается устойчивость сырья.

Однако для формирования наиболее плотной структуры требуется более длительная термообработка асфальтенов, чтобы произошло более полное отщепление заместителей и в полной мере протекли реакции уплотнения. Для увеличения истинной плотности кокс подвергают прокаливанию. Однако чрезмерное увеличение плотности кокса может привести к трудностям, связанным с его гидрорезанием и удалением из реактора коксования, а снижение плотности кокса свидетельствует о его низком качестве.

В технологии получения алюминия очень большое внимание уделяется качеству кокса. А именно, содержанию в нем серы. Сернистые коксы отличаются менее благоприятными свойствами, по сравнению с малосернистыми коксами: вызывают повышенное количество трещин в электродных изделиях, разрушение огнеупорной кладки печей прокаливания, вследствие чего их использование ограничено определенными областями.

Результаты по определению зависимости содержания серы в коксе, полученном при температуре 500°C от коэффициента рециркуляции представлены на рисунке 9.

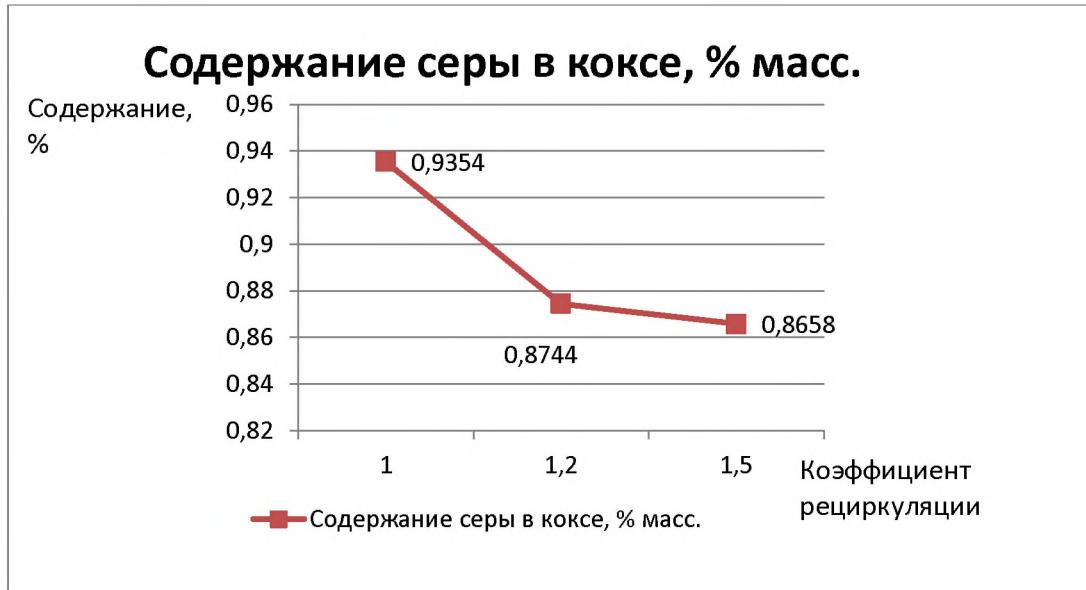


Рисунок 9 – Пример зависимости содержания серы в коксе, полученном при температуре 500°C от коэффициента рециркуляции

Содержание серы в образцах кокса составило 0,8658-0,9354%, что удовлетворяет жестким промышленным и экологическим требованиям.

Такое низкое содержание серы обусловлено, в первую очередь, качествами используемого сырья. Содержание серы в исходном сырье указано выше, в таблице 3.

Увеличение коэффициента рециркуляции до 1,5 позволило уменьшить содержание серы в коксе на 0,0696% по сравнению с коксом, полученным при коксовании гудрона без рецикла при той же температуре. Такой результат объясняется тем, что во фракции тяжелого газойля коксования, претерпевшей воздействие высоких температур, уже произошли процессы термического разрушения сероорганических соединений с получением углерода и сероводорода, а также их частичное превращение в жидкие легкокипящие сернистые соединения. В следствие этого, часть соединений серы, содержащихся в сырье, была удалена из фракции тяжелого газойля коксования. Таким образом, вовлечение рецикла с состав сырья коксования снижает массовую долю серы в сырье УЗК, что позволит снизить затраты, так как не потребуется дополнительное гидрооблагораживание сырья коксования.

Содержание серы служит браковочным показателем и позволяет сразу исключить коксы с содержанием серы выше 1,0–1,2% из сырьевой базы электродного графита. Такие коксы вследствие нерегулируемой десульфуризации в интервале температур 1400–2000°C подвержены необратимому увеличению объема, растрескиванию и, как следствие, выбраковке готовых электродов. Также переход серы в кокс нежелателен, так как он способствует последующему выбросу окисей серы с отходящими газами регенерации и, следовательно, приводит к отравлению атмосферы. Коксы с высоким содержанием серы имеют повышенную интегральную реакционную способность по отношению к кислороду из-за значительного образования микропористости и дефектов кристаллической решетки при температурах прокалки выше 1300 °C в результате удаления серы.

Не менее важным показателем качества кокса, чем наличие серы, является содержание оксидов металлов. Результаты исследования зависимости содержания оксида металлов в коксе, полученном при температуре 500°C от коэффициента рециркуляции на рисунке 10.

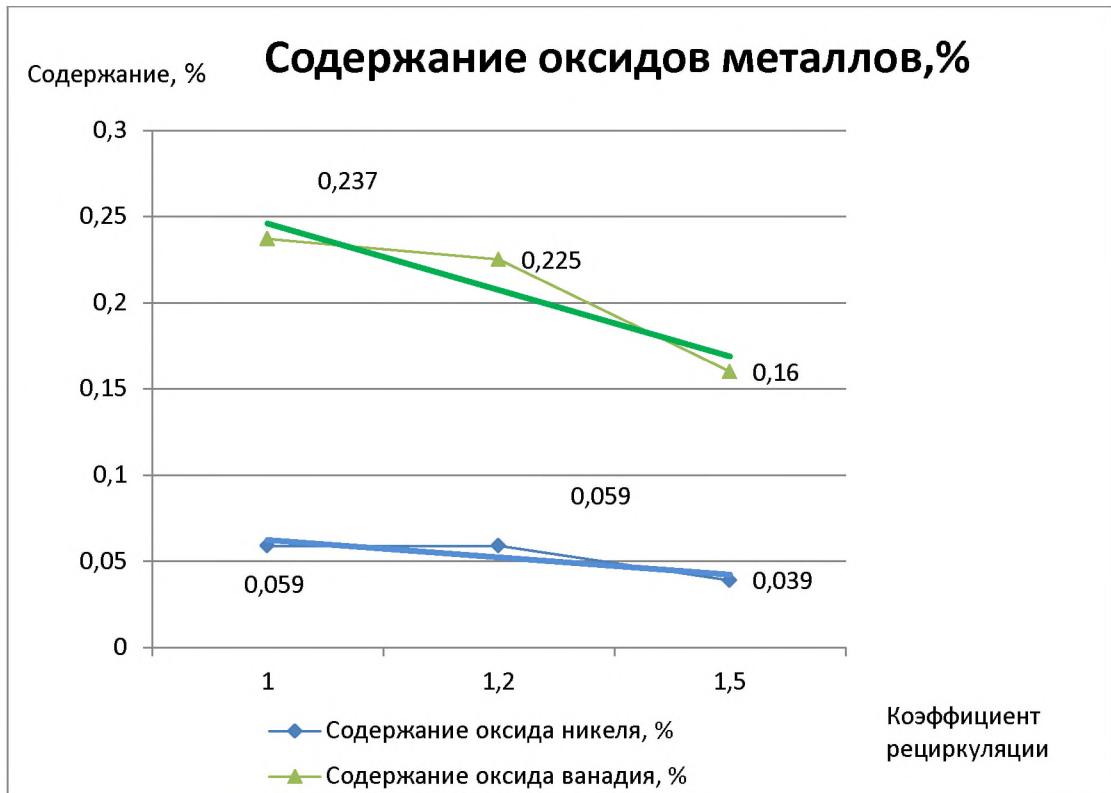


Рисунок 10 – Пример зависимости содержания оксида металлов в коксе, полученном при температуре 500°C от коэффициента рециркуляции

Из анализа полученных данных следует, что увеличение коэффициента рециркуляции приводит к снижению содержания в коксе ванадия и никеля, которые отрицательно сказываются на процессе коксования, являясь несгораемыми компонентами. Такую закономерность можно объяснить тем, что, добавление рециркулята с меньшей концентрацией металлов снижает общую долю металлов в тяжелом сырье.

В ходе проведения экспериментальной части кокс был исследован на содержание в нем летучих веществ. Пример зависимости содержания летучих

компонентов в коксе, полученном при температуре 500°C от коэффициента рециркуляции представлен на рисунке 11.



Рисунок 11 – Пример зависимости содержания летучих компонентов в коксе, полученном при температуре 500°C от коэффициента рециркуляции

Зависимости между коэффициентом рециркуляции и содержанием в коксе летучих компонентов не выявлено. Недостаточное количество экспериментальных данных не позволяет судить о причинах обнаруженного факта.

Для более полного рассмотрения влияния массовой доли летучих веществ в коксе на его качественные характеристики, на следующих этапах работы необходим наработка достаточной массы кокса на полупромышленной установке коксования.

### 2.3.3 Зависимость выхода фракций от коэффициента рециркуляции

Пример зависимости выхода фракции н.к.-180°C, из дистиллята, полученного в результате коксования при температуре 500°C от коэффициента рециркуляции представлен на рисунке 12.

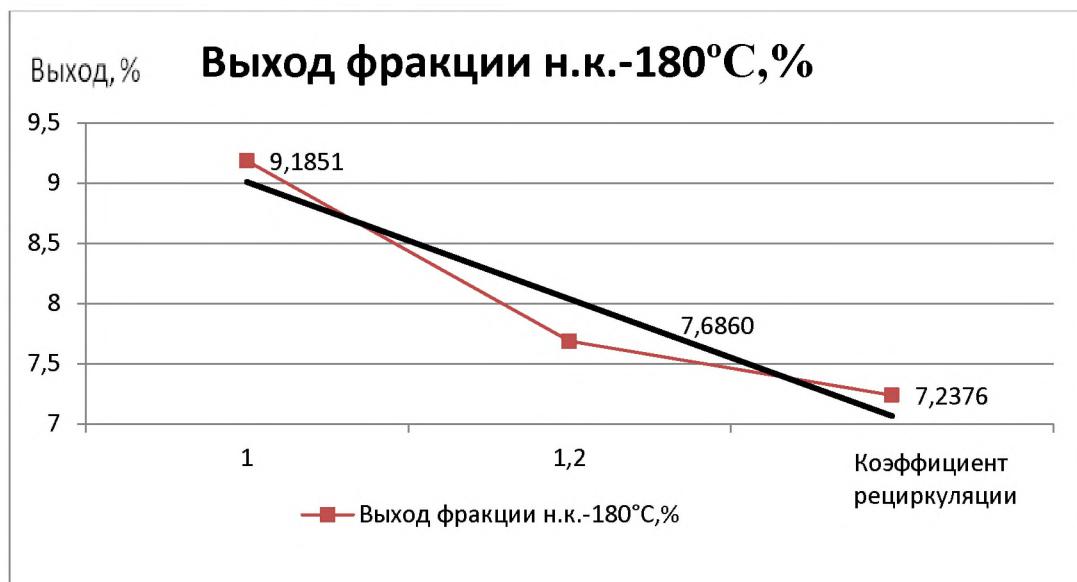


Рисунок 12 – Пример зависимости выхода фракции н.к.-180°C, из дистиллята, полученного в результате коксования при температуре 500°C от коэффициента рециркуляции

С увеличением коэффициента рециркуляции резко уменьшается выход бензиновой фракции (с 9,1851 до 7,2376% масс.), что хорошо заметно в экспериментах, в которых в качестве основного сырья использовался гудрон.

Таким образом, для получения большего количества бензинов совместное присутствие асфальтенов со смолами, сдерживающего фактора, ограничивающего выход бензина, не желательно.

На рисунке 13 показан пример зависимости выхода фракции 180-360°C, из дистиллята, полученного в результате коксования при температуре 500°C от коэффициента рециркуляции.

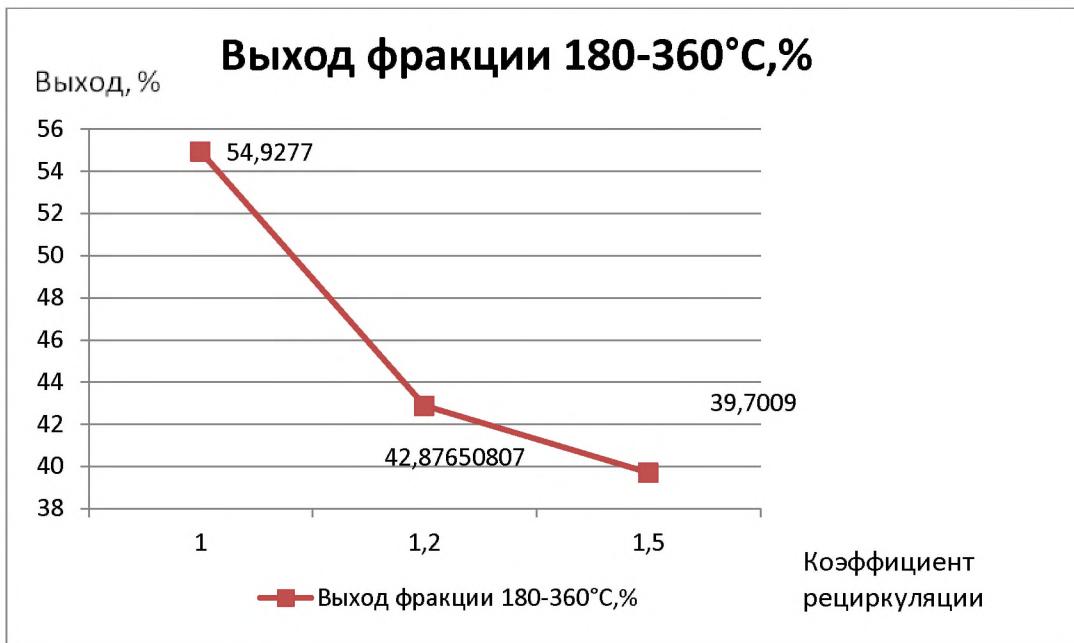


Рисунок 13 – Пример зависимости выхода фракции 180-360°C, из дистиллята, полученного в результате коксования при температуре 500°C от коэффициента рециркуляции

С увеличением коэффициента рециркуляции процесс выхода дизельной фракции сократился в среднем на 15% масс. На рисунке 14 приведен пример зависимости выхода фракции 360°C -к.к, из дистиллята, полученного в результате коксования при температуре 500°C от коэффициента рециркуляции. На основании данных можно сделать вывод, что выход тяжелого газойля коксования увеличился – на 18% масс. Данные свидетельствуют о влиянии коэффициента рециркуляции на увеличение реакций конденсации и уплотнения процесса коксования. Косвенным образом это можно связать с тем, что при повышенном коэффициенте рециркуляции удаление продуктов термической деструкции из реактора затруднено, вследствие чего высоко реакционноспособные углеводородные радикалы – продукты термокрекинга, подвергаются поликонденсации с образованием молекул более плотной структуры.

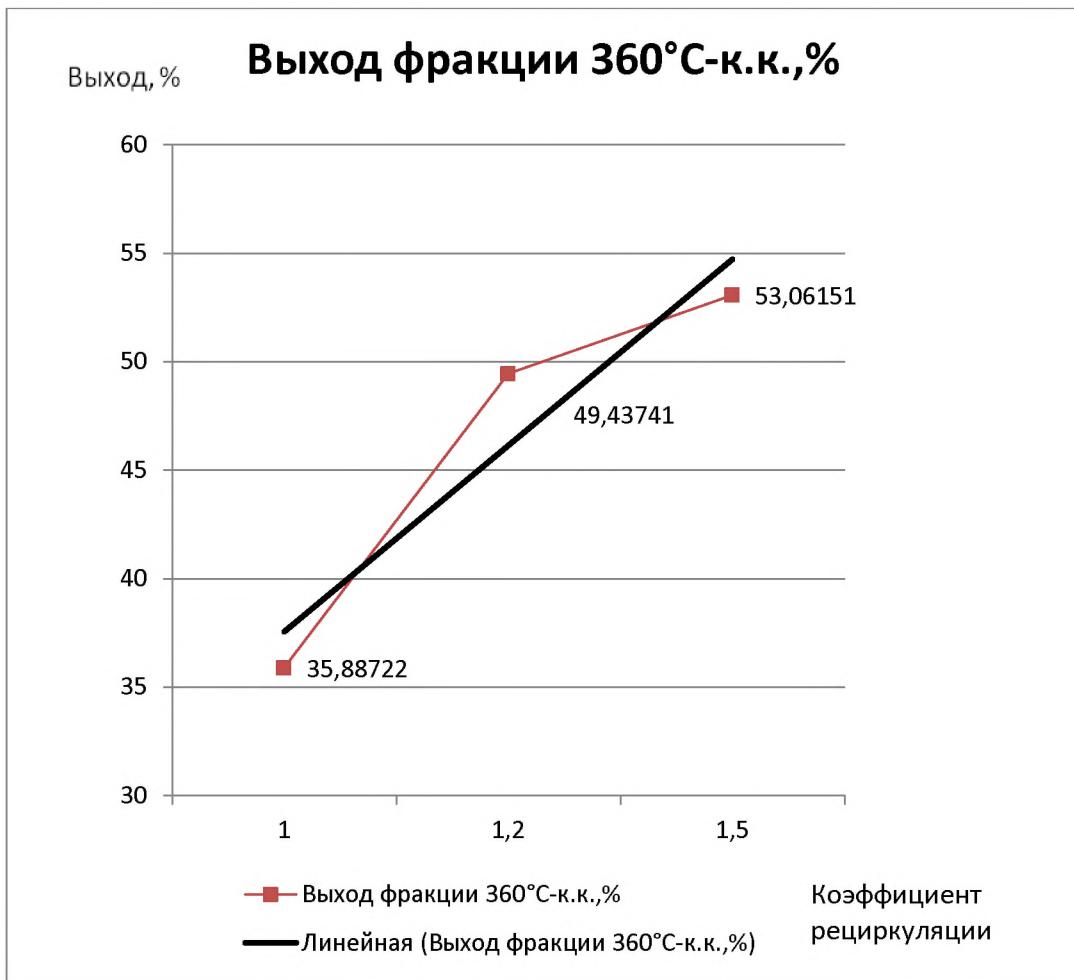


Рисунок 14 – Пример зависимости выхода фракции 360°C - к.к, из дистиллята, полученного в результате коксования при температуре 500°C от коэффициента рециркуляции

#### **2.3.4 Зависимость свойств жидких продуктов от коэффициента рециркуляции**

Одним из наиболее важных результатов увеличения коэффициента рециркуляции является снижение содержания серы в жидких и газообразных продуктах. Пример зависимости содержания серы во фракции н.к.-180°C от коэффициента рециркуляции (коксование при температуре 480°C) приведен на рисунке 15.

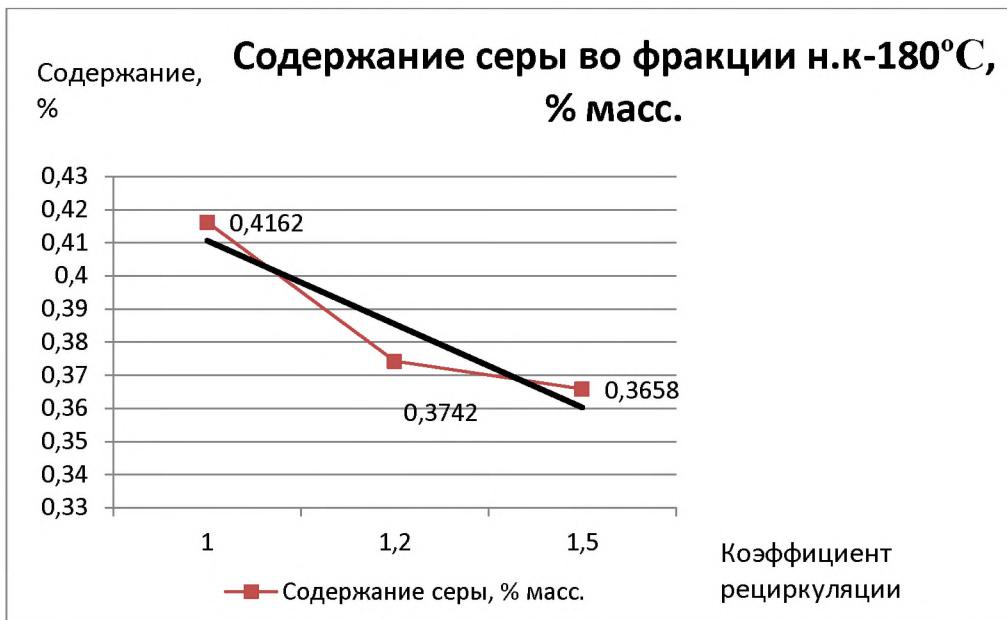


Рисунок 15 – Пример зависимости содержания серы во фракции н.к.-180°C от коэффициента рециркуляции (коксование при температуре 480°C)

На рисунке 16 показан пример зависимости содержания серы во фракции 180-360°C от коэффициента рециркуляции (коксование при температуре 480°C). Известно, что в парафино-циклопарафиновых углеводородах, в молекулах которых отсутствуют ароматические ядра, совсем не содержится серы, поэтому их увеличение вызывает снижение серы в бензине.

Там же показано, что максимальная концентрация серы (4,4-5,2%) в высокомолекулярных углеводородах нефти приходится на ту её часть, в молекулах, которых содержатся конденсированные ароматические ядра (асфальтены).

В нашем же случае увеличение асфальтенов в сырье коксования приводит к снижению серы в жидких продуктах, что идет в разрез с общеизвестными данными. Вероятнее всего объяснение кроется в самой сути сырья коксования - самое большое количество асфальтенов находится в ТСП, она же является малосернистым компонентом смесевого сырья, при её добавлении снижается общее содержание серы в сырье, соответственно и в жидких продуктах коксования.

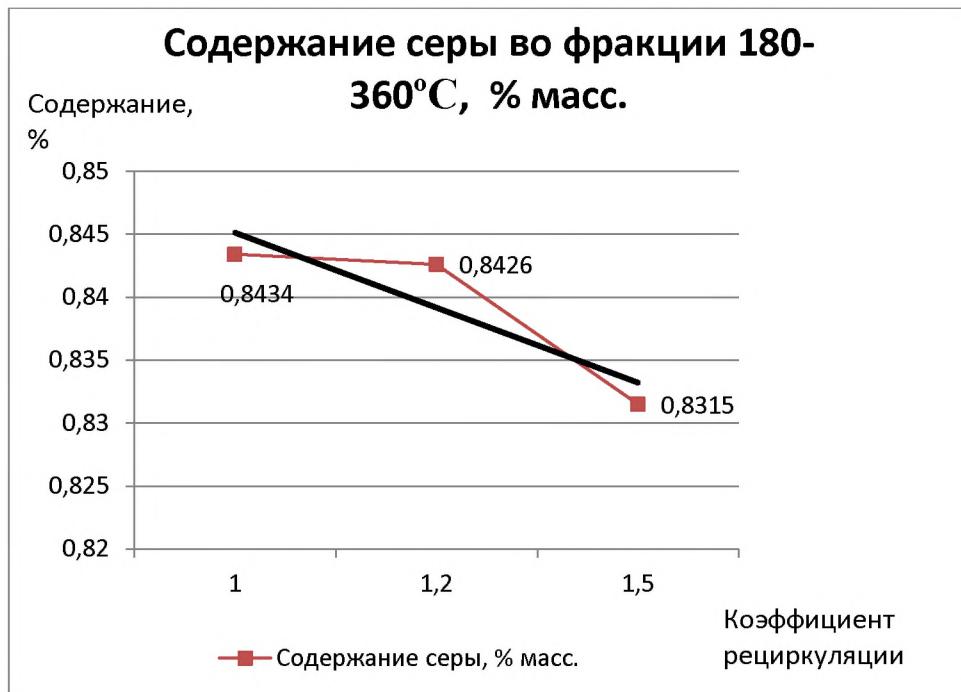


Рисунок 16 – Пример зависимости содержания серы во фракции 180-360°C от коэффициента рециркуляции (коксование при температуре 480°C)

В ходе исследования фракция легкого газойля с фракционной разгонки была изучена на показатель плотности. Данные о зависимости плотности фракции 180-360°C от коэффициента рециркуляции (коксование при температуре 480°C) на рисунке 17.

По результатам опыта можно сделать вывод, что плотность фракции легкого газойля увеличивается с повышением коэффициента рециркуляции. Это объясняется увеличением в сырье коксования асфальтенов, обладающих высокой молекулярной массой, что отрицательно влияет на эксплуатационные свойства фракции, как компонента дизельного топлива.

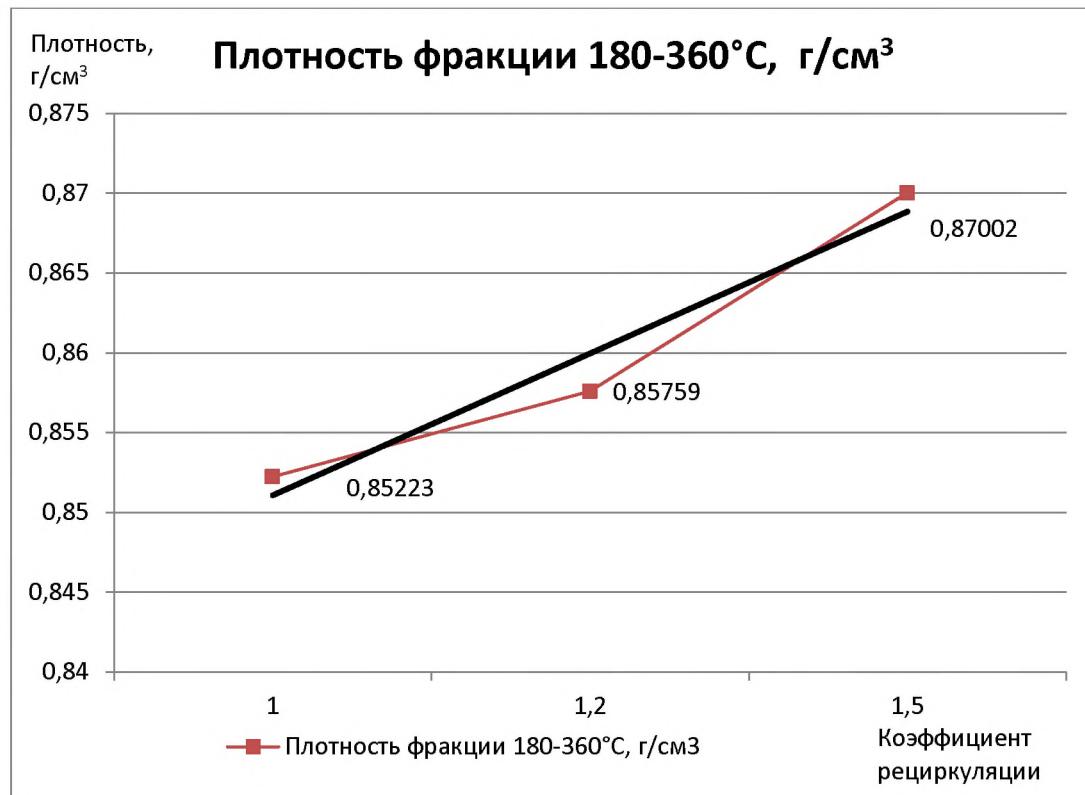


Рисунок 17 – Пример зависимости плотности фракции 180-360°C от коэффициента рециркуляции (коксование при температуре 480°C)

## 2.4 Выводы по результатам экспериментов

Анализ литературного обзора показал, что тема рециркуляции, хоть и изучена в широком диапазоне температур, давлений и коэффициентов рециркуляции, не полностью однозначна в вопросе соответствия качественных показателей коксов, полученных в лабораторных условиях при однократном добавлении рециркулята и тех же показателей коксов с промышленных УЗК.

Очевидно, что подходить к решению вопроса об использовании рециркуляции в процессе коксования следует с учетом качества используемого сырья и получаемых продуктов коксования.

Значение КР зависит и от целевого направления использования установки замедленного коксования: для максимальной выработки жидких продуктов благоприятна низкая или нулевая рециркуляция продуктов коксования, для

производства максимума нефтяного кокса используют высокий КР. На различных установках замедленного коксования значение КР изменяется незначительно и поддерживается в пределах 1,4-1,8. Коэффициент рециркуляции выше 1,8 ведет к закоксовыванию реакционных змеевиков печей, труб, теплообменников, к увеличению их износа и даже полному выходу из строя, а также к уменьшению времени межремонтного пробега.

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 фракции тяжелого газойля, с повышенным содержанием ароматики за счет уменьшения выхода бензиновой фракции и легкого газойля. Из всего этого следует, что применение рециркуляции тяжелого газойля коксования в процессе замедленного коксования, направленного на получение жидких продуктов, не целесообразно.

В результате полученных данных по исследованию зависимости материального баланса и физико-химических показателей кокса от режима коксования, было решено проводить процесс коксования малосернистых западно-сибирских нефтей без рецикла, что предотвратит потерю дополнительного количества жидких продуктов коксования и затраты на повышенный рецикл (рециркулирующие фракции, практически не участвующие в формировании материального баланса, существенно увеличивают энергетические и эксплуатационные затраты на нагрев, охлаждение и перекачку), а также не поставит перед переработчиками проблему утилизации невостребованных продуктов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате анализа научно – технической литературы было выявлено, что коксование является одним из самых недорогих и перспективных процессов полной переработки нефтяных остатков с получением дистиллятных продуктов и кокса, что особо актуально в настоящее время, в условиях высоких цен на нефть, когда важнейшие предприятия алюминиевой промышленности, в том числе Красноярский алюминиевый завод, Братский алюминиевый завод испытывают дефицит в качественном малосернистом коксе, а потребление светлых продуктов растет.

Для экспериментальной части на основании литературных данных была смоделирована установка замедленного коксования.

Были осуществлены эксперименты по коксированию тяжелых нефтяных остатков (гудрона и мазута).

На основании полученных в ходе экспериментов данных была выявлена зависимость качественных и количественных характеристик коксов и дистиллятов от свойств исходного сырья и от условий технологического режима коксования, к которым относятся давление, температура, время коксования и коэффициент рециркуляции.

Для достижения оптимальных показателей выхода и качества продуктов коксования предлагаются следующие значения технологических параметров процесса: температура в диапазоне 480 – 500 °С; атмосферное давление; сырье – гудрон без рециркуляции.

Полученный в результате экспериментов кокс может использоваться в качестве сырья для выпуска анодов.

Возможные пути использования жидких продуктов коксования: бензиновую фракцию (н.к. – 180 °С) - на гидроочистку для удаления нежелательных гетероатомных соединений и снижения количества олефинов, также ее рекомендуется использовать как компонент сырья каталитического риформинга с целью получения высокооктановых компонентов бензина или

выделения ароматических углеводородов. Фракцию легкого газойля коксования (180 – 360 °C) - на гидроочистку, либо гидродепарафинизацию для улучшения основных показателей дизельного топлива. Фракцию тяжелого газойля коксования (360 °C – к.к.) – на гидроочистку, фракции в компаундирование котельного топлива, часть фракции может быть направлена на рециркуляцию в случае перевода УЗК на увеличение выпуска нефтяного кокса, а также на каталитический крекинг или гидрокрекинг, который 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.

## **СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ**

В настоящей работе приведены следующие сокращения:

ГК – гидрокрекинг;

ГПН – глубокая переработка нефти;

ГО – гидроочистка;

ДТ – дизельное топливо;

ЗК – замедленное коксование;

КК – каталитический крекинг;

КР – коэффициент рециркуляции;

ЛГ – легкий газойль;

НП – нефтепродукты;

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод;

ПЦА – полициклические ароматические углеводороды;

ТГ – тяжелый газойль;

ТГК - тяжелый газойль коксования;

ТКК – термоконтактное коксование;

ТСП – тяжелая смола пиролиза;

УЗК – установка замедленного коксования.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Байков, Н.М. У критической отметки / Н. М. Байков // Независимая газета. – Москва, 2008.- № 11. – С. 14-16.
- 2 Валявин, Г. Г. Процесс замедленного коксования и производство нефтяных коксов, специализированных по применению / Г. Г. Валявин, В. П. Запорин, Р. Г. Габбасов, Т. И. Калимуллин // Территория нефтегаз. – Москва, 2011. - № 8. – С. 44-48.
- 3 Ткачев, С. М. Технология переработки нефти и газа. Процессы глубокой переработки нефти и нефтяных фракций: учебно-методический комплекс для студ. спец. 1- 480103 / С. М. Ткачев.– Новополоцк: ПГУ, 2006. – 345 с.
- 4 Баннов, П.Г. Процессы переработки нефти и газа: учебно–методическое пособие для повышения квалификации работников нефтеперерабатывающих предприятий / П. Г. Баннов. - Москва: ЦНИИТЭнефтехим, 2001. - 415с.
- 5 Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учебное пособие для вузов / С. А. Ахметов. – Уфа : Гилем, 2002. – 672 с.
- 6 Сюняев, З. И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса. – Москва: Химия, 1973. – 295 с.
- 7 Твердохлебов, В. П. Нефтяной кокс для алюминиевой промышленности. Технология и свойства / В. П. Твердохлебов, С. А. Храменко, Ф. А. Бурюкин, И. В. Павлов, С. Е. Прошкин // Журнал Сибирского Федерального Университета. Химия. – Красноярск, 2010. - № 4. – С. 369-386.
- 8 Зайцева, Н.П. Превращения дистиллятного сырья коксования. / Н.П. Зайцева // Химия и технология топлив и масел. - Москва, 1980. - №4. - С. 9-12.
- 9 Варфоломеев, Д.Ф. Расширение ресурсов среднедистиллятных топлив и повышение рентабельности процесса коксования. / Д.Ф. Варфоломеев // Тематический обзор – Москва: ЦНИИТЭнефтехих, 1985. - 40 с.
- 10 Теляшев, Э. Г. Нефтяной кокс в России – перспективные

технологии. / Э. Г. Теляшев, И. Р. Хайрудинов, М. М. Ахметов // ГУП Институт нефтехимпереработки РБ, «Территория нефтегаз». – Уфа, 2006. - №4.

11 Шихализаде, П.Д. Качество и пути рационального использования газойлей замедленного коксования НБНЗ. / П.Д. Шихализаде // Нефтепереработка и нефтехимия. – Москва, 1990. - №3. - С.8-10.

12 Процессы коксования. УЗК [Электронный ресурс] : Лекция по ХТТИУМ : Процессы коксования. УЗК. – Уфа, 2015. - Режим доступа: <http://www.studfiles.ru/preview/2186395>.

13 Походенко, Н.Т. Получение и обработка нефтяного кокса. / Н.Т. Походенко // — Москва: Химия, 1986. —312 с.

14 Кузора, И. Е. Эффективность процесса замедленного коксования при многовариантных режимах работы : дис. ... канд. тех. наук : 05.17.08 / И.А. Кузора. – Ангарск, 2007. – 169 с.

15 Elliot, J.D., Stewart, M.D., Phillips G. — Residue upgrading with delayed coking. //2004, V. 9, № 11.— P. 19-21

16 Ежов, Б.М. Производство электродного кокса из предварительно окисленного сырья. / Б.М. Ежов. // - Химия и технология топлив и масел. — 1980. — №3.- С. 21-22.

17 Душин, А.А. Опыт освоения производства электродного кокса / А.А. Душин. // Нефтепереработка и нефтехимия. — Москва: ЦНИИГЭнефтехим, 1985, № 4. — С. 9-10.

18 Predel H., — Entwicklung und Tendenzen. // Erdöl Erdgas Kohle. — 2005, V. 121, № 10. — S. 348-352.

19 Кузора, И.Е. Опыт эксплуатации установки замедленного коксования 21-10/ ЗМ. / И. Е. Кузора // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. – № 6. – С.25-30.

20 Кузора, И.Е. Оценка влияния технологических параметров на четкость стабилизации бензина на установке АВТ-6. / И. Е. Кузора // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. – № 6. – С. 22-25.

21 ГОСТ 2177-99 Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава. – Вед. – 01.01.2001 – Минск : Межгосударственный совет по

стандартизации, метрологии и сертификации, 2001. – 24 с.

22 ГОСТ 32139-2013 Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии. - идентичен стандарту ASTM D 4294-10 Standard test method for sulfur in petroleum and petroleum products by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry ; введ. 01.07.2014. – Москва : Стандартинформ, 2014. – 18 с.

23 ГОСТ Р 22898-78 Коксы нефтяные малосернистые. – Введ. – 01.01.79. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2000. – 14 с.