

Технология нефтегазопереработки и нефтехимического синтеза

Лекция 7:

Термические процессы переработки нефти и газа (4) Некаталитические (газофазные и жидкофазные) процессы

7.1. Коксование: назначение, технологическая схема и оборудование.

7.1.1. Механизм коксования

7.1.2. Сырье и продукты

7.1.3. Принципиальная схема процесса

7.1.4. Перспективы развития процесса

7.2. Производство пека и технического углерода.

7.2.1. Свойства пеков и параметры производства

7.2.2. Принципиальная схема процесса пекования

7.2.3. Производство технического углерода

7.3. Битумное производство

7.3.1. Сырье и продукты

7.3.2. Принципиальная схема процесса

7.3.3. Перспективы развития

7.1. Классификация и назначение термических процессов переработки нефти и продуктов первичной переработки

4 основные группы термических процессов вторичной переработки нефти:

А. Термические процессы: (Т в зоне реакции 500-600°C, до 800-900°C (пиролиз))

- 1) Термический крекинг и висбрекинг
- 2) Пиролиз углеводородного сырья с получением нефтезаводских газов
- 3) ***Коксование нефтяного сырья***
- 4) ***Битумное производство***
- 5) ***Производство технического углерода и пека.***

В. Термокаталитические процессы: (Т в зоне реакции 500-600°C)

- 1) Каталитический крекинг
- 2) Каталитический риформинг

С. Термогидрокаталитические процессы: (Т в зоне реакции 500-600°C)

- 1) Каталитический гидрокрекинг
- 2) Гидроочистка дистиллятного сырья (различных фракций и остатков)

Д. Переработка нефтезаводских газов:

- 1) Фракционирование газовых фракций
- 2) Алкилирование изобутана олефинами
- 3) Полимеризация (олигомеризация) олефинов
- 4) Изомеризация парафиновых углеводородов
- 5) Производство серы из нефтяных остатков
- 6) Производство водорода

7.1.1. Термические некаталитические процессы

4) Коксование – процесс термообработки нефтяных, крекинг-остатков и их смесей с тяжелыми газойлями при невысоком давлении (до 0,3 МПа) для получения дистиллятов для бензинов («легкая фаза») и нефтяного кокса – сырья для алюминиевой и электродной промышленности – игольчатый кокс, электродный кокс, восстанавливающие компоненты для металлургии («тяжелая фаза»).

Назначение - производство нефтяного кокса, дистиллятных продуктов (бензина, газойлей) из тяжелых углеводородных остатков. Существует несколько вариантов проведения процесса: периодическое коксование в кубах (1), замедленное коксование в необогреваемых камерах (барабанах) (2), (delayed coking), коксование в псевдооживленном слое порошкообразного кокса – термоконтный крекинг – ТКК (3), (fluid coking).

Выходы кокса – до 50% (периодическое коксование);

До 25% (электродный кокс) и до 38% (игольчатый кокс) при замедленном коксовании;

10-25% - термоконтный крекинг (ТКК), флексикокинг.

5) Битумное производство – получение дорожных, строительных, кровельных и других марок битумов путем термоокисления тяжелых нефтяных остатков и их смесей с рядом побочных технологических продуктов (асфальтиты, смолы пиролиза, крекинг-остатки и др.) при $T = 230-270^{\circ}\text{C}$ в присутствии кислорода.

6) Производство технического углерода и пека – процесс термообработки жидкого или газообразного УВ сырья (продукты пиролиза, крекинга, коксования, экстракции) при конечных T обработки до 2000°C . Существуют печной, диффузионный и термический способы производства технического углерода (сажи).

Теоретические основы. Коксование (coking) представляет собой одну из разновидностей термических процессов переработки каменного угля и нефтяных остатков, и для него характерны те же химические превращения, которые происходят при термическом крекинге и пиролизе (см. лек. 4,5). Аналогично влияют на процесс такие факторы, как температура (1), давление (2), продолжительность пребывания в реакционной зоне (3).

При коксовании важное место приобретают вопросы **получения кокса с заданными показателями**, которые решаются путем тщательной подготовки сырья и подбора условий коксования с учетом принципов физико-химической механики нефтяных дисперсных систем – и на основе натуральных опытных данных (прежде всего). Это одна из наиболее жестких и глубоких форм термического крекинга нефтяных остатков с целью получения дополнительного количества светлых нефтепродуктов и нефтяного кокса. Само коксование осуществляется при низком давлении и температуре **480-560С**, а конечная прокалка – до **1200-1500С**. В промышленных условиях при жидкофазном крекинге в качестве конечного продукта образуется твердое углеродистое вещество — кокс. Основная его масса представлена карбоидами, но в процессе образования в коксе могут частично оставаться непревращенные продукты менее глубокого уплотнения — карбены, асфальтены и даже наиболее тяжелые углеводороды.

Кокс является целевым продуктом, в отличие от процесса пиролиза, и в этом случае стремятся получить его максимальный выход (коксование). В других случаях образование кокса нежелательно. Например, при пиролизе с целью получения газообразных олефинов в трубчатом реакторе последний может закоксовываться, и в результате пробег установки резко сокращается.

Начало образования продуктов уплотнения зависит от состава исходного сырья и режима крекинга-коксования. Сырье, содержащее парафиновые и алкилароматические углеводороды, претерпевает сначала разложение, подготавливающее материал для последующих реакций уплотнения. Таким материалом являются гомоядерные ароматические и непредельные углеводороды. Образование продуктов уплотнения происходит по радикально-цепному механизму через алкильные и бензильные радикалы. Последовательность и тип образующихся продуктов уплотнения ясны из схемы.

Каждый последующий продукт уплотнения обладает все более высокими молекулярной массой и степенью ароматичности, а также уменьшающейся растворимостью. **Карбоиды** нерастворимы в горячем бензоле; **карбены** растворимы в бензоле, но **нерастворимы в сероуглероде и хлороформе**, **асфальтены** растворимы во всех этих растворителях, но осаждаются легкими парафинами.



В основе классификации существующих технологий коксования лежат способы подачи сырья в реакционную зону и **процедура выгрузки** продуктов. Исходя из этих способов, промышленный способ коксования осуществляется на установках трех типов: периодического коксования (1) (периодическая подача сырья и выгрузка продуктов) в кубах, полунепрерывного и замедленного коксования (2) (непрерывная подача сырья и периодическая выгрузка продукта) в камерах (барабанах) и непрерывного коксования (3) - непрерывная подача сырья и выгрузка продуктов) в псевдоожиженном слое кокса-носителя. **Периодическое коксование** обеспечивает наибольший *выход кокса* — до **50%** от сырья.

При замедленном (полунепрерывном) коксовании (***delayed coking***) из гудрона малосернистых нефтей получают до **25%** электродного кокса, а из дистиллятного крекинг-остатка - до **38%** электродного игольчатого кокса.

Непрерывное коксование или термоконтный крекинг - ТКК (***fluid coking***) позволяет перерабатывать наиболее тяжелое сырье и обеспечивает выход кокса от **10** до **25%** (мас.) от сырья. Использование газификации получаемого порошка кокса, исключая вредные выбросы в окружающую среду, позволило создать комбинированный процесс – **флексикокинг (*FLEXICOKING*)**.

Сырье коксования. Сырьем установок коксования являются остатки 1) перегонки нефти (мазуты, гудроны); 2) производства масел (асфальты, экстракты), 3) термokatалитических процессов (крекинг-остатки, тяжелая смола пиролиза, тяжелый газойль каталитического крекинга (табл. 2.3). За рубежом используют каменноугольные и нефтяные пеки, гильсонит, тяжелую нефть и др. Основные требования к качеству сырья определяются назначением процесса и типом установки; в частности, для установок за медленного коксования при производстве электродного кокса содержание компонентов подбирается так, чтобы обеспечить: 1) получение кокса заданного качества (ГОСТ 22898—78), 2) достаточную агрегативную устойчивость, позволяющую нагреть сырье до заданной температуры в змеевике печи; 3) повышенную коксуемость для увеличения производительности единицы объема реактора по коксу. Значения показателей качества сырья устанавливают *экспериментально*, исходя из сырьевых ресурсов конкретного завода.

Продукция на выходе. 1) Нефтяной кокс - применяется в производстве анодов и графитированных электродов, используемых для электролитического получения алюминия, стали, магния, хлора и т. д., в производстве карбидов, в ядерной энергетике, в авиационной и ракетной технике, в электро- и радиотехнике, в металлургической промышленности, в производстве цветных металлов в качестве восстановителя и сульфидсодержащего материала. Характеристика коксов приведена в табл. 4.49, 4.50.

2) Газ коксования - по составу близок к газу термического крекинга. Газ направляют на ГФУ или используют в качестве топлива. При коксовании сернистых остатков газ коксования предварительно очищают от сероводорода.

3) Бензин коксования - отличается повышенным содержанием непредельных углеводородов (табл. 2.4), имеет низкую химическую стабильность, после гидроочистки и риформирования его применяют как компонент бензина.

4) Легкий газойль коксования (фр. 160-350С) — используется в качестве компонента дизельного, печного, газотурбинного топлива непосредственно или после гидроочистки (табл. 2.5).

5) Тяжелый газойль коксования (фр. >350°С) — добавляют в котельное топливо или подвергают термическому крекингу для получения сажевого сырья и дистиллятного крекинг-остатка (табл. 2.6) последний применяют для производства кокса «игольчатой» структуры.

Характеристика различных видов сырья для коксования (справочные данные)

ТАБЛИЦА 2.3. Характеристика некоторых видов сырья для коксования

Сырье	Плотность, кг/м ³	Выход, % на нефть	Вязкость условная, °	
			при 80 °С	при 100 °С
Гудрон грозненских нефтей	977	27	—	—
Крекинг-остаток грозненских нефтей	940	28	4,8	2,82
Гудрон волгоградских нефтей				
жирновской	956	—	28	10
коробковской	960	—	30	11
Экстракт селективной очистки масел волгоградских нефтей	960	—	5,0	2,8
Крекинг-остаток от переработки дистиллятных фракций волгоградских нефтей	950	—	2,7	1,5
Тяжелый газойль каталитического крекинга туймазинской нефти	910	—	—	—
Смола пиролиза	1125	—	2,9	1,7
Гудрон туймазинской нефти	993	33	29	11
Крекинг-остаток туймазинской нефти	1020	24	30	11,9
Гудрон арланской нефти	1014	43	95	26

Характеристики бензинов коксования (справочные данные)

ТАБЛИЦА 2.4. Качество бензинов, получаемых замедленным коксованием

Показатели	Сырье						
	Смесь ферганских и туркменских нефтей (1 : 1)				Крекинг-остаток нефти		Гудрон котуртепинской нефти
	гудрон	смеси гудрона и асфальта		смесь гудрона, асфальта, экстракта (55, 30 и 15 %)	сернистой	прилукской	
		60 и 40 %	40 и 60 %				
Плотность, кг/м ³	723	725	728	729	760	750	
Фракционный состав, °С							
н. к.	40	43	37	42	67	52	41
10%	77	75	77	81	110	90	83
50%	111	115	119	118	145	126	138
90%	150	146	158	152	180	165	184
к. к.	179	173	188	172	199	202	197
Содержание серы, %	0,15	0,18	0,20	0,17	0,49	0,25	0,23
Иодное число, г I ₂ /100 г	105	107	110	107	107	—	—
Октановое число (м. м.)	69	69	67	—	61	61	61

Рис.7.1. Модернизированная установка замедленного коксования:

1 - коксовые камеры; 2 - переключающие краны; 3, 7, 23, 26, 28, 35 - конденсаторы воздушного охлаждения; 4, 17, 29 - теплообменники; 5, 11, 13-16, 21, 30, 33 - насосы; 6 - ректификационная колонна; 8, 19, 22, 27 — холодильники; 9, 20 - газосепараторы; 10 - отпарные колонны; 12, 34 - емкости; 18 - стабилизационная колонна; 24, 25 - кипятильники; 31, 32 - печи; 36 - фильтр; 37 - скруббер.

I - сырье; II - газ; III - бензин; IV - тяжелый газойль; V - легкий газойль; VI - кокс; VII - водяной конденсат; VIII - турбулизатор; IX - химически очищенная вода; X - пар; XI - антипенная присадка; XII - вода в отстойниках; XIII - тяжелые нефтепродукты; XIV - водяной пар.

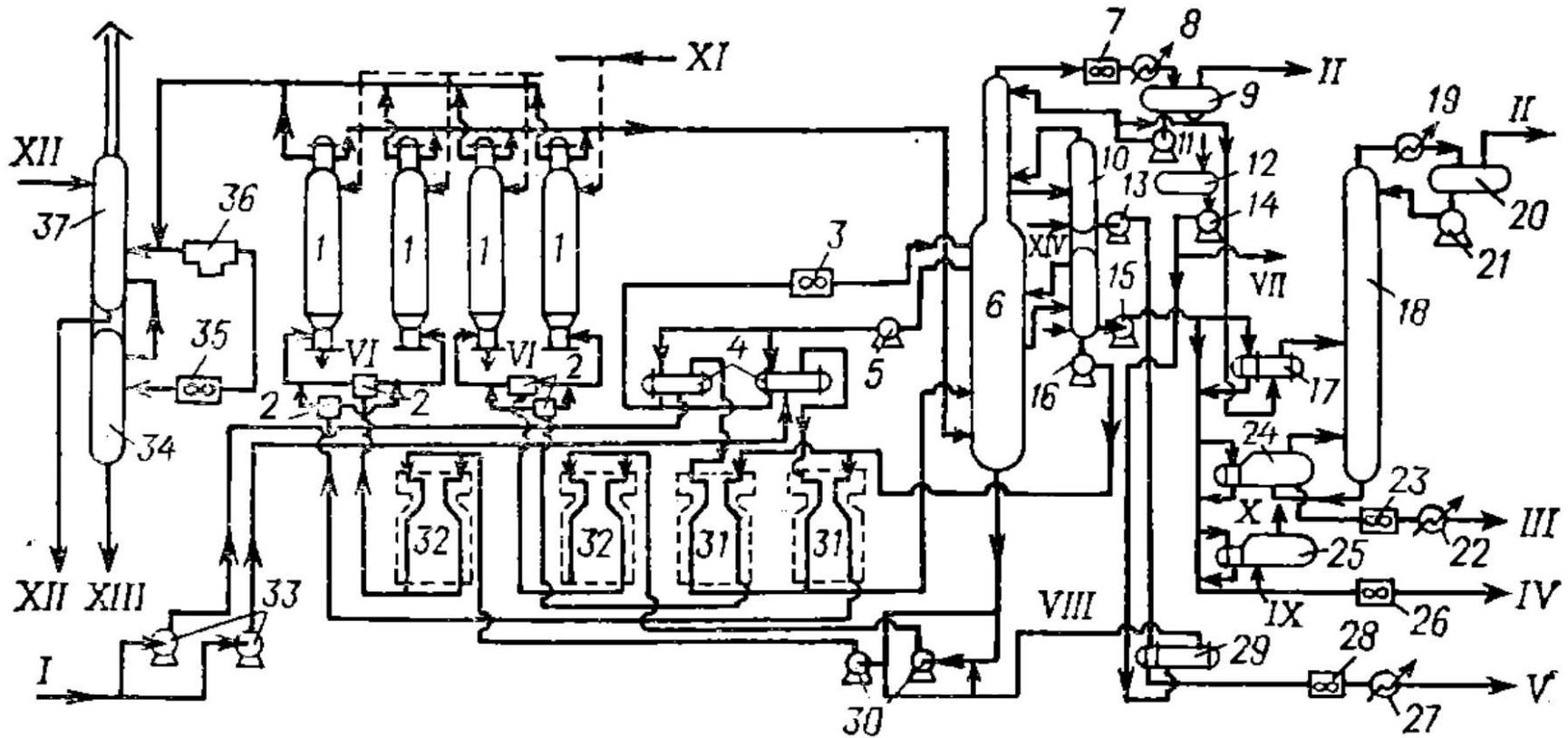


Рис.7.2. Коксовая камера установки замедленного коксования типа 21-10/3М

1 - корпус; 2, 5 - горловины; 3 и 4 - полушаровое и коническое днища; 6 - фундаментное кольцо; 7 - опорное кольцо; 8 - лапы; 9 - опора.

I - сырье; II - пары.

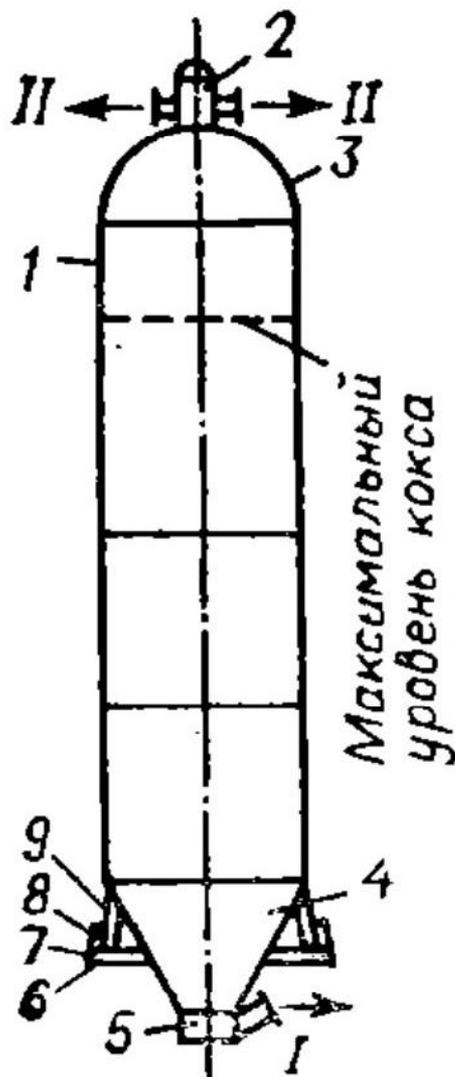
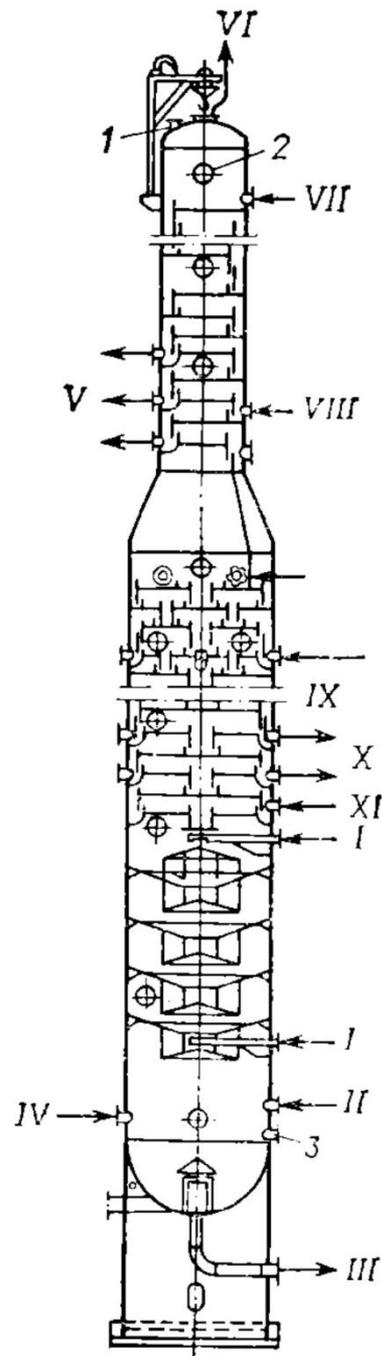


Рис.7.3. Ректификационная колонна установки замедленного коксования 21-10/6:

1 - штуцер для предохранительного клапана; 2 - люк; 3 - штуцер для регулятора уровня.

I - сырье; II - пары из коксовых камер; III - остаток; IV - пусковой газойль; V - легкий газойль; VI - пары; VII - орошение; VIII - пары легкого газойля; IX - верхнее циркуляционное орошение; X - фракция тяжелого газойля; XI - пары тяжелого газойля.



Сравнение режимов работы и выходов продуктов установок коксования (справочные данные – СССР и США)

ТАБЛИЦА 2.9. Показатели работы отечественных и зарубежных установок замедленного коксования

Показатели	СССР		США		
	Остаток нефтей				
	гудрон котур- тепин- ской	крекинг- остаток западно- сибир- ской	калифор- нийской	мидкон- тинент- ской	смола термиче- ского крекинга
<i>Характеристика сырья</i>					
Плотность	0,9540	1,040	0,9861	0,9840	1,023
Содержание серы, %	0,51	2,4	1,6	0,38	0,56
Коксуемость, %	8,0	21,0	9,6	11,3	8,6
<i>Выход, %</i>					
Газ	9,1	5,0	12,0	6,5	18,1
Бензин	10,4	3,0	15,7	16,0	0,9
Легкий газойль	24,7	29,2	35,2	56,5	21,1
Тяжелый газойль	37,8	27,8	15,5	—	—
Кокс	18,0	35,0	21,6	21,0	59,9
Всего	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
<i>Рабочие условия</i>					
Температура на выходе из реакционных змеевиков, 'С	487	505	496	488	502
Давление в камерах, МПа	0,18	0,4	0,41	0,2	0,34

Технологический режим. Температуры на выходе из реакционных змеевиков и давление в коксовых камерах приведены в табл. 2.9 на предыдущем слайде

Оборудование установок замедленного коксования разделяют на три группы

- 1) Технологическое оборудование, с помощью которого проводится процесс коксования.** К этой группе относятся трубчатые печи(1), коксовые камеры (2), колонная аппаратура (3), насосы (4), запорная и переключающая арматура (5), теплообменники (6), конденсаторы (7)и др.
- 2) Оборудование для гидравлической выгрузки кокса из камер.** Это гидрорезаки, водяные насосы высокого давления, штанги, вертлюги, роторы, гибкие резиновые рукава, лебедки, вышки, а также отстойные сооружения для сбора, очистки и возврата воды при замкнутом цикле водопотребления.
- 3) Оборудование для обработки и транспортирования кокса.** Эта группа включает мостовые и козловые грейферные краны, питатели, дробилки, конвейеры, грохоты, бункеры, склады и др.

Оборудование первой группы широко применяется на нефтеперерабатывающих заводах, оборудование второй и третьей группы является специальным, характерным для установок замедленного коксования.

Материальный баланс коксования. Для определения выхода продуктов замедленного коксования могут быть рекомендованы **эмпирические уравнения**, полученные на основании обобщения опыта эксплуатации промышленных установок.

Выход кокса и газа (пропана и более легких углеводородов) можно определить по формулам:

$$KГ = 5,5 + 1,76k$$

$$K = 2,0 + 1,66k$$

где ***KГ*** — выход кокса и газа при замедленном коксовании, %; ***K*** — выход кокса, %; ***k*** - коксуемость сырья по Конрадсону, %.

Эти уравнения дают удовлетворительные результаты для сырья с коксуемостью до 30%.

По опыту работы отечественных установок замедленного коксования выведено уравнение для определения выхода кокса в зависимости от коксуемости сырья:

(где *k* находится в пределах 14—20%)

$$K = 1,50k$$

При понижении коксуемости до **14%** коэффициент пропорциональности в формуле повышается до **1,8**, а при **10%** он равен **2,0**. При коксовании асфальтенов коэффициент пропорциональности в формуле наименьший (**1,0**). В этом случае выход кокса равен коксуемости сырья по Конрадсону.

Предложено уравнение для определения выхода кокса из тяжелых остаточных продуктов в зависимости от группового химического состава сырья:

$$K = 6,04 + 0,1\{8,68[A] + 9,22[C] + 9,80[M]\} * ko$$

где [A], [C], [M] - содержание асфальтенов, смол и масел в остатке, доли от единицы; *ko* - коксуемость остатка, %.

При сопоставлении фактических данных с расчетными для остатков с коксуемостью 5-20% отклонение не превышает 1,5%.

Выход бензина (фракция 40-205С) при замедленном коксовании прямоугольных остатков плотностью 0,960-1,000 и при получении керосино-газойлевой фракции с к.к. 500°С рекомендуется определять по эмпирической формуле:

$$B = \sqrt{(\rho_0 - 0,940)/0,00019}$$

где ρ_0 - плотность исходного сырья (остатка) - при 20°С. Для определения объемного выхода керосино-газойлевых фракций с к. к. 510°С и коксуемостью не более 0,3% предложено следующее уравнение:

$$KГФ = 100 \frac{248/\rho_0 + 202 - B}{212/\rho_{KГФ} - 169}$$

где **KГФ** - выход керосино-газойлевой фракции с к.к. 510°С, %;

ρ_0 - плотность остатка - сырья коксования при 15 °С; $\rho_{KГФ}$ - плотность получаемой керосино-газойлевой фракции при 15°С; B - выход бензина с к.к. 204°С и давлением насыщенного пара 517 мм рт. ст., %.

Из формулы следует, что предельное количество бензина можно получить при полной рециркуляции керосино-газойлевых фракций, т. е. при крекинге до кокса.

Дальнейшая переработка кокса. Для последующей подготовки кокса к использованию в производстве анодной массы или графитированных электродов его необходимо прокалить при **1200-1300°C**. В результате прокаливании повышается относительное содержание углерода в коксе (1), увеличивается его истинная плотность (2) и снижается электрическое сопротивление (3).

Основные требования, предъявляемые к печам: минимальные потери сырья от вторичных реакций в процессе прокаливании (1); равномерность прокаливании кусков кокса по всей массе (2); возможность прокаливании мелочи (до 6 мм) (3); утилизация тепла отходящих газов и раскаленного кокса (4); высокая производительность (5).

Существующие прокалочные печи лишь частично удовлетворяют указанным требованиям. Они предназначены в основном для прокаливании кокса с размерами частиц более 25 мм.

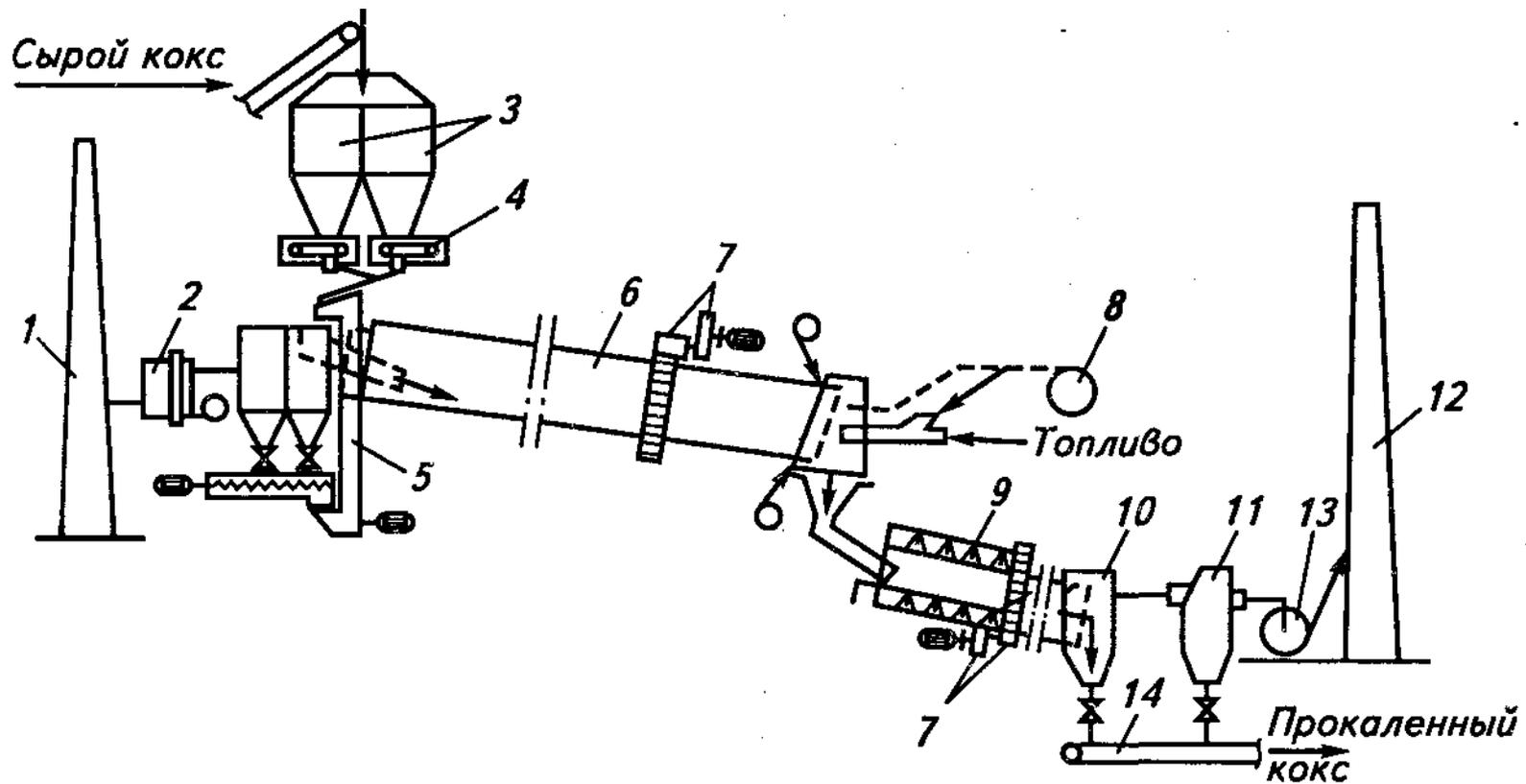
Условия процесса прокаливании нефтяных коксов зависят от свойств сырья.

Малосернистые коксы обычно прокаливают при мягком режиме с целью удаления летучих (1000-1300°C, 1,0-24 ч). Жесткий режим (1400—1500°C, 1-2ч) обеспечивает удаление также серы и применяется в процессе обессеривания коксов.

По принципу действия прокалочные печи делятся на три группы: 1) вращающиеся, 2) ретортные и 3) электрические (электрокальцинаторы). Прокаливании кокса при производстве анодов для алюминиевой промышленности осуществляют во вращающихся печах (наиболее производительных из всех существующих). Когда требуется получить однородный материал, кокс должен находиться в зоне прокаливании длительное время, что достигается в ретортных печах. Если не предъявляются жесткие требования к однородности кокса после прокаливании (например, при изготовлении анодной массы на электрометаллургических предприятиях), используют электрокальцинаторы.

Рис.7.4. Схема прокаливания кокса во вращающейся горизонтальной печи

1 - главная дымовая труба; 2 - камера дожигания пыли; 3 - бункер сырого кокса; 4 - питатель-дозатор; 5 - ковшовый элеватор; 6 - прокалочная печь; 7 - система кольцевого воздушного охлаждения; 8 - воздуходувка; 9 - оросительный водяной холодильник; 10 - бункер прокаленного кокса; 11 - сборник коксовой пыли; 12 - вспомогательная труба для отсоса газов из системы; 13 - вентилятор отсоса газа; 14 - распределительный рукав



Перспективы развития процесса коксования. Главная задача - создание рациональных технологических схем переработки и облагораживания дистиллятов коксования с целью получения компонентов качественных моторных топлив. Такие схемы включают процессы гидрирования бензиновых фракций с последующим их каталитическим реформированием или гидрогенизационного облагораживания широкой бензино-газойлевой фракции с последующим фракционированием продукта и реформированием дистиллята.

За рубежом интенсивно развивается процесс ***Fluid Coking*** («флюид-кокинг»). Этот процесс имеет ряд принципиальных технологических решений, позволяющих ему занимать важнейшее место среди процессов термолиза углеводородных остатков.

- 1)** Теплота для прохождения реакции выделяется при частичном сгорании кокса в печи. Нагретые частицы кокса попадают из печи нагревания в реактор, при этом холодные его частицы направляются из реактора в печь-нагреватель.
- 2)** Нагретое (550°С) остаточное сырье распыляется над псевдооживленным слоем кокса. При этом реакции коксования протекают в тонкой пленке на поверхности частиц кокса. Мелкие частицы обеспечивают большую площадь реакции. А слой кокса, нагретый до температуры 750-800С, оживается парами получаемых продуктов и паром, подающимся в нижнюю часть реактора.
- 3)** Парообразные продукты из реактора проходят через циклонные фильтры в верхней его части и подаются в скруббер. Циклонные фильтры удаляют частицы кокса и других твердых веществ из продукта. В скруббере тяжелые фракции конденсируются и возвращаются в реактор. Одновременно на фильтрах удаляется захваченная коксовая пыль. Очищенная продукция из верхней части скруббера направляется в колонну фракционирования.

Развитие процесса **Fluid Coking** неразрывно связано с совершенствованием процесса **Flexicoking**. (*Flexicoking* — сочетание технологии *Fluid Coking* с газификацией кокса).

В технологии **Fluid Coking** кокс, не используемый для получения технологического тепла, извлекается в качестве конечного продукта.

В технологии **Flexicoking** излишки кокса направляются в газификатор. Кокс реагирует с паром и воздухом при температуре 930С. При этом образуется насыщенный СО низкокалорийный газ, который используется в качестве чистого топлива. При выборе одной из этих технологий учитываются следующие экологические аспекты:

- 1) баланс и ценность топливного газа в пределах НПЗ;
- 2) потенциальные рынки сбыта получаемого кокса;
- 3) дополнительные затраты на установку Flexicoking.

Технологии *Fluid Coking* и *Flexicoking* представляют собой непрерывные процессы в псевдоожиженном слое. Эти технологии имеют потенциал увеличения выхода продукции по сравнению с технологией замедленного коксования. Более короткое время пребывания на установке коксования может повысить выход жидкой фракции и снизить выход кокса, однако при этом снижается качество продукции.

Использование кокса, полученного по технологии *Fluid Coking*, осуществляется по следующим направлениям:

- 1) около 20% кокса сжигается для производства технологического тепла;
- 2) кокс, как правило, реализуется на рынках твердого топлива, около половины его продается в качестве топлива для цементной промышленности, а другая часть сжигается в бойлерах и на электростанциях.

Основные особенности технологии *Flexicoking*. В отличие от технологии *Fluid Coking* кокс газифицируется с получением топливного газа с низким содержанием серы и позволяет получать чистое топливо из наименее ценной продукции НПЗ. ~99% продукции процесса получается в жидкой или газообразной формах. Металлы из исходного сырья концентрируются в мелких частицах получаемого кокса и извлекаются. Потребности в технологическом тепле удовлетворяются за счет сжигания кокса, что устраняет необходимость во внешних источниках топлива. Низкое рабочее давление позволяет использовать в качестве основных технологических аппаратов стандартные сосуды из углеродистой стали с огнеупорной футеровкой.

Проблемы вывода и утилизации кокса с установки *Flexicoking* сегодня успешно решены. Коксовая пыль очищается для удаления металлов, содержащихся в исходном сырье (все металлы собираются в небольшом объеме отходов - около 1% от общего объема кокса; содержание серы в коксе низкое благодаря удалению серы в ходе газификации).

Можно назвать три источника вывода кокса: сухие мелкие частицы - из циклонных фильтров третьей ступени; влажные мелкие частицы - из скрубберов Вентури; а также при очистке псевдоожиженного слоя (если используется).

Рынки сбыта отходов кокса следующие: рынок твердого топлива (1); металлургическая промышленность при извлечении металлов (2).

Утилизация газа, получаемого на установках *Flexicoking*, также не имеет серьезных проблем благодаря хорошим характеристикам горения; операторы предпочитают этот газ нефтезаводским топливным газам из-за «чистого» горения и постоянной теплоты сгорания.

Этот газ пригоден для сжигания на различных серийно выпускаемых горелках (для неочищенного газа, предварительно смешанного газа, для горения с естественной или принудительной тягой).

Рис.7.5. Технологическая схема процесса *Fluid Coking*

1 - скруббер; 2 - реактор; 3 - печь; 4 - воздуходувка; 5 - подогреватель; 6 - колонна перегонки продукции; 7 – газификатор.

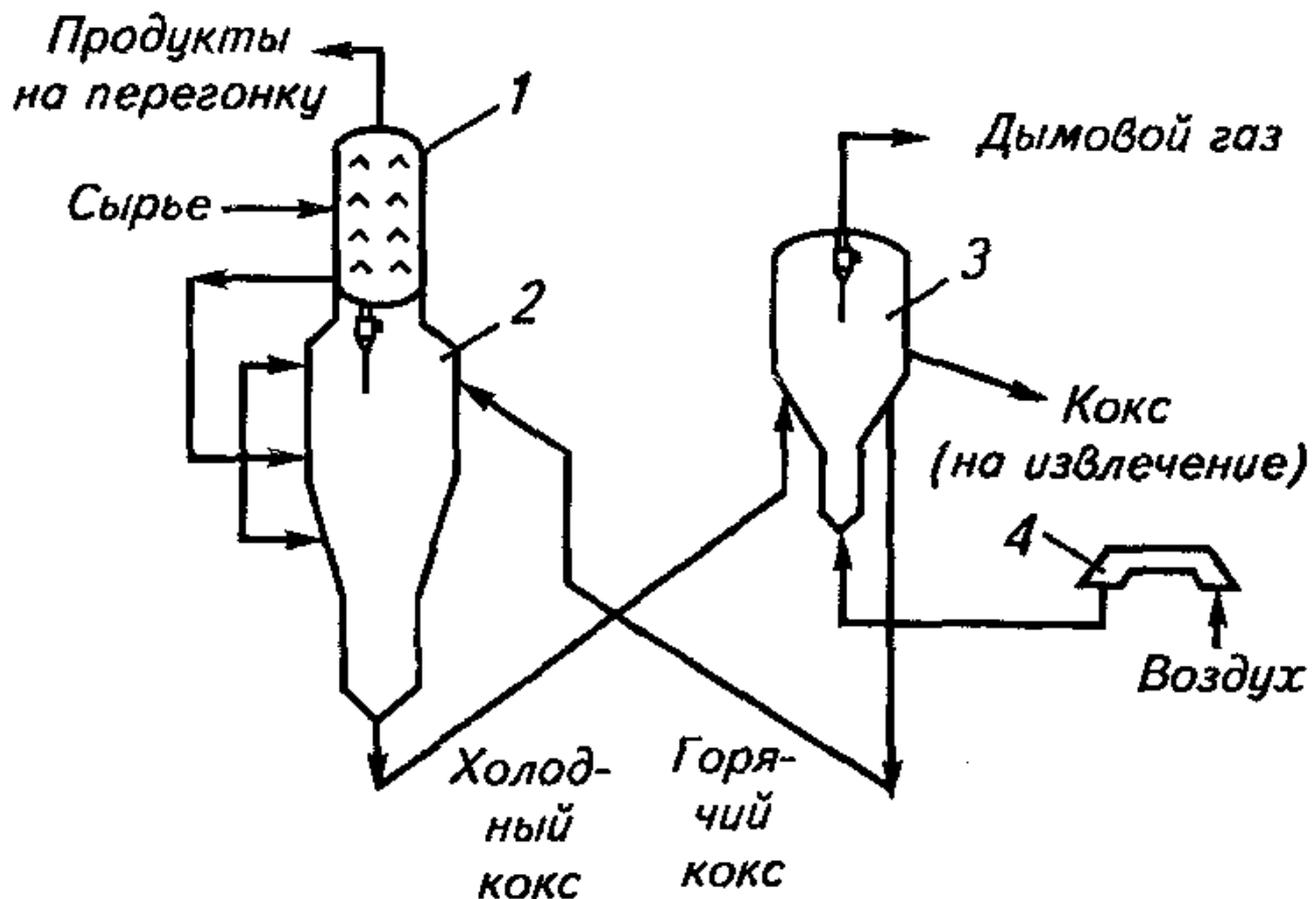
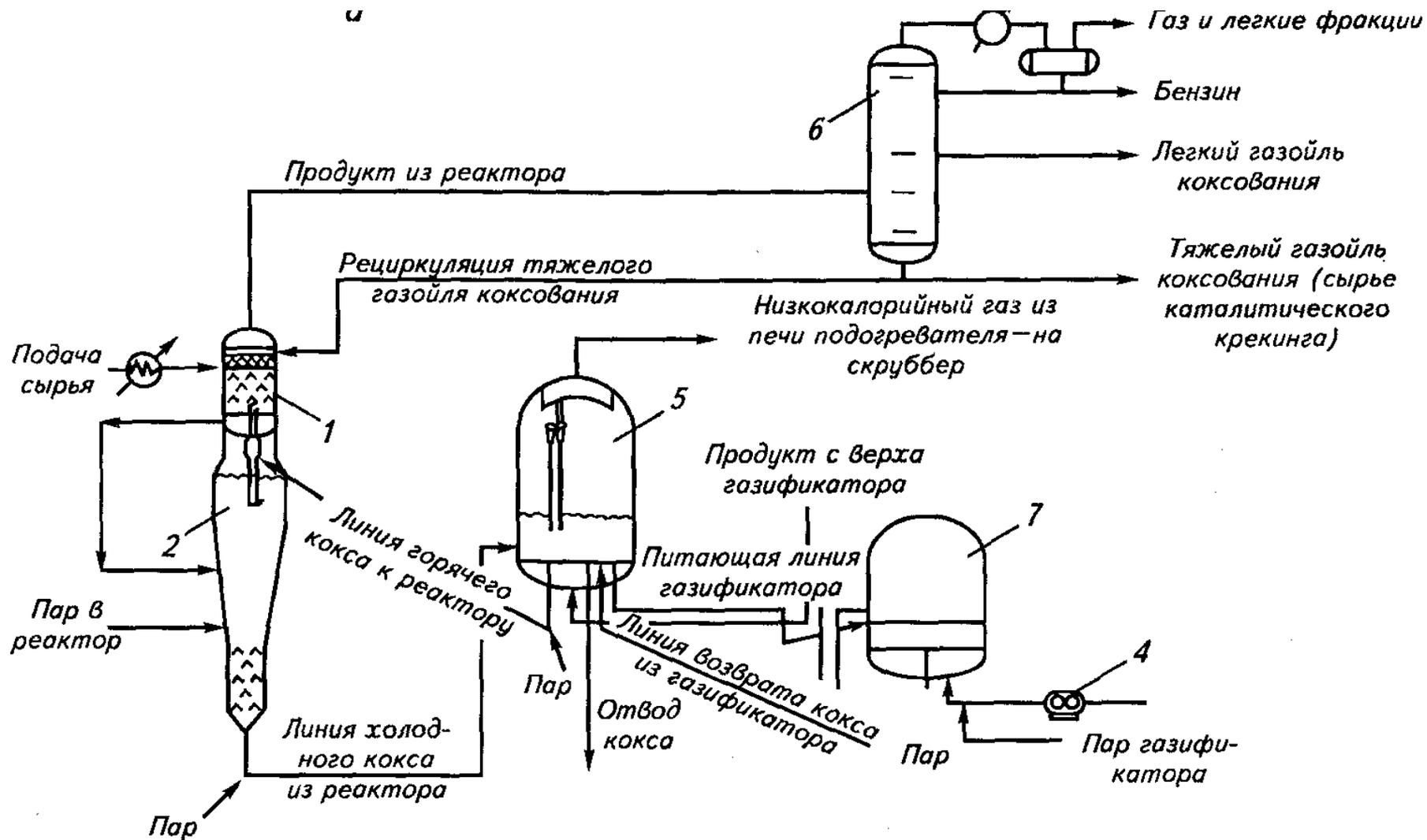


Рис.7.6. Технологическая схема процесса *Flexicoking*

1 - скруббер; 2 - реактор; 3 - печь; 4 - воздуходувка; 5 - подогреватель; 6 - колонна перегонки продукции; 7 – газификатор.



**Сопоставление технологий *Fluid Coking* и *Flexicoking*
(непрерывные процессы) с замедленным коксованием
(полупериодический процесс)**

Технологии Fluid Coking И Flexicoking

Замедленное коксование

- 1) Выход жидких продуктов несколько выше, чем при замедленном коксовании
- 2) Непрерывный процесс (низкая численность персонала; стабильная эксплуатация; отсутствие технологических циклов нагрева и охлаждения оборудования)
- 3) Переработка практически любых поддающихся перекачке углеводородов
- 4) Кокс используется для передачи теплоты; малоценный кокс служит источником технологической теплоты; малоценный кокс - сырье для получения дешевого нефтезаводского топлива (Flexicoking)
- 5) Капитальные затраты - расчетные – 3100долл/баррель сырья в сутки (Fluid Coking)
- 6) Меньший выход кокса, чем замедленное коксование (Fluid Coking); Flexi-coking увеличивает выход кокса только на ~1 % (мас.) при повышении кап. затрат на 30% (расчет: 4800 долл/баррель сырья в сутки)
- 7) Эксплуатационные затраты: низкое или нулевое потребление топливного газа; производство больших объемов пара
- 8) Воздействие на окружающую среду: Fluid Coking - газы очищают до соответствия предельно допустимым концентрациям серы в выбросах; Flexicoking - коксовый газ обессеривают для получения низкосернистого нефтезаводского топлива
- 9) Большая производительность может быть достигнута на одной технологической линии (объем перерабатываемых остатков - 100 тыс. баррелей в сутки)

- 1) Качество жидких продуктов выше, чем на установках коксования с псевдоожиженным слоем
- 2) Циклический процесс (высокая численность персонала; короткая продолжительность циклов – 12-18ч; эксплуатация перегонной колонны в нестабильном режиме; нагрузка на емкости за счет циклов нагрева и охлаждения)
- 3) Сырье с высокой коксуемостью по Конрадсону может привести к образованию кокса в печи (более частое скалывание и очистка от кокса; «разбавление» сырья, ограничение производительности)
- 4) Продуктом реакции является кокс; для получения технологической теплоты используется дорогостоящий топливный газ
- 5) Капитальные затраты - расчетные - 3400 долл/баррель сырья в сутки (УЗК)
- 6) Значительный выход кокса; в зависимости от качества сырья производятся различные сорта кокса (гранулированный, пористый)
- 7) Эксплуатационные затраты: большое потребление топливного газа в печи; производство пара близко к нулю
- 8) Воздействие на окружающую среду: возникают проблемы при открытом хранении кокса в отвалах; для обеспечения соответствия предельным концентрациям серы необходимо использовать низкосернистый топливный газ
- 9) Для обеспечения большой производительности требуется строительство нескольких технологических линий

7.2. Производство нефтяных пеков (пекование)

Пекование -термолиз тяжелого дистиллятного или остаточного сырья, проводимый при низком давлении, умеренной температуре (360-420°С), длительном времени реакции.

Помимо целевого продукта - **пека** - образуются газы и керосино-газойлевые фракции.

Пек - битумоподобный материал черного или бурого цвета с блестящим изломом. При нормальных условиях – это условно «твердое» вещество, а при нагревании выше температуры размягчения переходит в вязкотекучее состояние.

Классификация пеков в зависимости от применения следующая:

- 1) **Пеки-связующие**, применяемые при изготовлении самообжигающихся или обожженных анодов, графитированных электродов, электроугольных изделий и конструкционных материалов на основе графита.
- 2) **Пропитывающие пеки**.
- 3) **Брикетные пеки-связующие** (для частичного брикетирования углей перед их коксованием, литейных коксобрикетов, коксобрикетов для цветной металлургии).
- 4) **Волокнообразующие пеки**.
- 5) **Специальные пеки**.
- 6) **Сырье коксования**.

Наиболее крупномасштабными потребителями пеков (как и нефтяных коксов) являются производства анодов и графитированных электродов.

Пек в зависимости от назначения должен обладать определенной температурой размягчения, плотностью, вязкостью, коксовым остатком, иметь наиболее определенный химический состав и удовлетворять требованиям потребителя по содержанию серы, зольных компонентов и влаги, а также быть стабильным при хранении, нетоксичным и дешевым. Спексающая способность в большей степени оценивается его коксуемостью, коксовым остатком и содержанием альфа- и бета-фракций, а связующая способность - преимущественно температурой размягчения, плотностью, вязкостью и содержанием альфа-фракций. Из всех продуктов в наибольшей степени вязкими и спексающими свойствами отличаются нефтяные пеки.

Принципиальная схема процесса пекования

В последние годы установки пекования совмещают с установками термокрекинга. Для этого последние дооборудуют реактором и трубчатой печью.

Типичные данные по выходу продуктов пекования из гудрона, % масс.:

<i>Газы</i>	8,5
<i>Бензин</i>	15,0
<i>Суммарный газойль</i>	40,0
Пек	36,5

Крекинг-остаток с низа испарителя высокого давления установки термокрекинга поступает в ректификационную колонну **1** для удаления дистиллятных продуктов. Кубовый остаток с низа колонны **1** после подогрева в печи **2** поступает в реактор **3**. Нефтяной пек получают в реакторах автоклавного типа периодического действия. Он может быть получен также в каскаде реакторов. Исходным сырьем служат высокоароматизированные остаточные продукты нефтепереработки. Обязательной стадией процесса является вакуумирование полученного продукта в колонне **4** (см. рис. 2.13) при температуре реакции с целью испарения низкомолекулярных продуктов и «разгазирования» пека.

Процесс ведут при непрерывном перемешивании с помощью инертного или природного газов, а также механических мешалок. Применение кислорода или воздуха здесь, в отличие от производства каменноугольного пека, исключается, так как он интенсифицирует процесс образования карбоидов.

Исходное сырье подвергается очистке от механических примесей и компонентов, нерастворимых в хлороформе. Это обусловлено тем, что высокомолекулярные соединения нефти, такие как асфальтены, обладают значительно большей реакционной способностью, чем низкомолекулярные соединения.

Рис. 7.7. Принципиальная схема узла пекования совмещенной установки термического крекинга гудрона и пекования крекинг-остатка

