

**Коксование
тяжелых нефтяных
остатков**

Переработка ТНО

- Технология термической конверсии при низком давлении
 - Производство более легких жидких продуктов для дальнейшей гидропереработки с получением дизтоплива и автомобильных бензинов
 - Остаточный продукт с низким содержанием водорода удаляется в виде кокса

Гудрон:

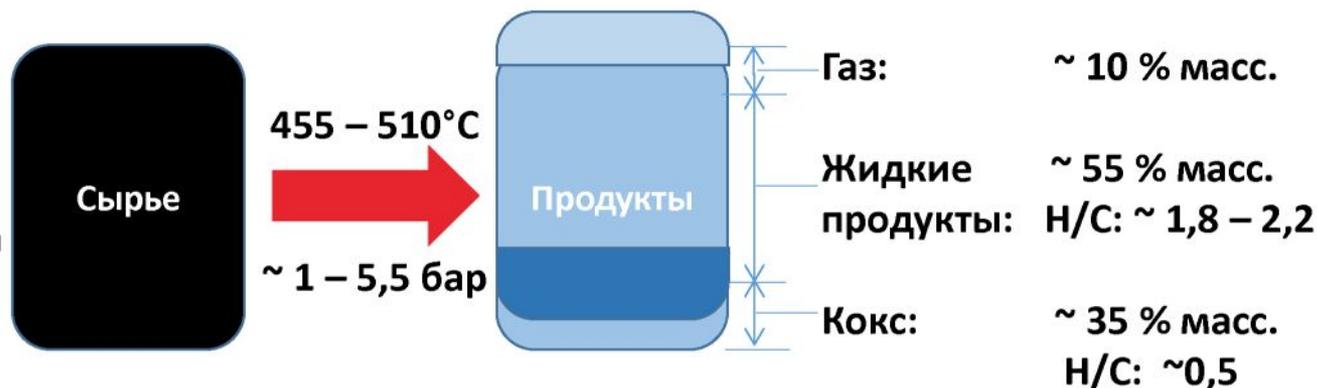
+ 20-40 % масс. нефти

+ H/C: 1,4 – 1,5

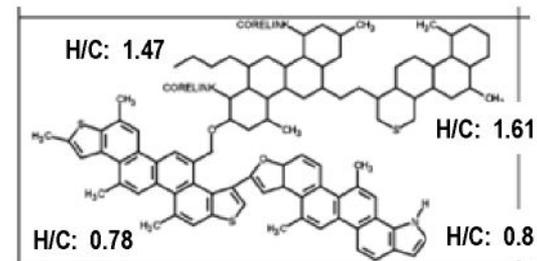
Асфальтены:

+ 10-25 % масс. гудрона

+ H/C: 1,1 – 1,2



- Добавление водорода к асфальтеновым кольцам неэффективно и требует больших затрат
 - Для насыщения / открытия колец / повышения качества остаточного сырья ПАУ с 4 – 5 кольцами требуется как правило 5 – 10 молей водорода
 - Жидкие продукты требуют дальнейшей гидропереработки
- Экономические показатели зависят от местных условий
 - Стоимость природного газа и наличие водорода
 - Цены и рынки сбыта кокса или остатков с высоким содержанием серы



По данным 2016 г.:

- За последнее пятилетие мировые мощности установок коксования выросли с 2 до 13 млн баррелей в сутки.
- До 2011 г. по объему продаж нефтяного кокса лидировали США. Позже на первое место вышел Китай.
- Другими крупными производителями нефтяного кокса являются Венесуэла, Индия, Бразилия и Канада.
- По прогнозам BusinesStat в 2018 продажи нефтяного кокса в мире достигнут 180 млн т в год.

В России в течение многих лет общий объем сырья коксовых установок держится на уровне примерно 6.5 млн т в год (**2 – 3 % от мощности первичной переработки нефти**)

Имеющиеся в России производственные мощности процесса коксования не вносят существенного вклада в углубление переработки нефти в целом по стране,

НО: именно те НПЗ, которые имеют в своем составе установки коксования, характеризуются величинами глубины переработки нефти, превышающими средний показатель по стране (71–72%), а именно: Уфанефтехим – 92%, Пермский – 85%, Омский – 84%, Волгоградский – 82%, НовоУфимский – и Ангарский – 78%.

Загрузка мощностей углубляющих процессов вторичной переработки нефти на НПЗ РФ в 2013-2020 гг.

Загрузка процессов	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	
Углубляющие процессы	66829	70985	72165	84885	103945	113545	127645	139745	52,2%
Каталитический крекинг	21544	21544	21724	25344	26854	28354	28354	29954	28,1%
Гидрокрекинг	9938	13344	13344	18844	32044	32744	44544	54044	81,6%
Висбрекинг	26970	27720	27720	29220	30220	33320	34120	34120	21,0%
Коксование нефтяных остатков	8377	8377	9377	11477	14827	19127	20627	21627	61,3%

Приросты мощностей ключевых процессов нефтепереработки к 2040 году по России

Наименования процесса	Назначение процессов	Существующие мощности по данным на 2016 год, млн т/год	Общая сумма мощностей к 2040 году, млн т/год
Коксование	Производство чистого твердого углерода (кокса) из гудрона, применяемого в металлургии, высокотехнологичной промышленности и в качестве топлива. В качестве побочных продуктов дает большой выход жидких углеводородов.	10	28

Количество УЗК по основным НК:

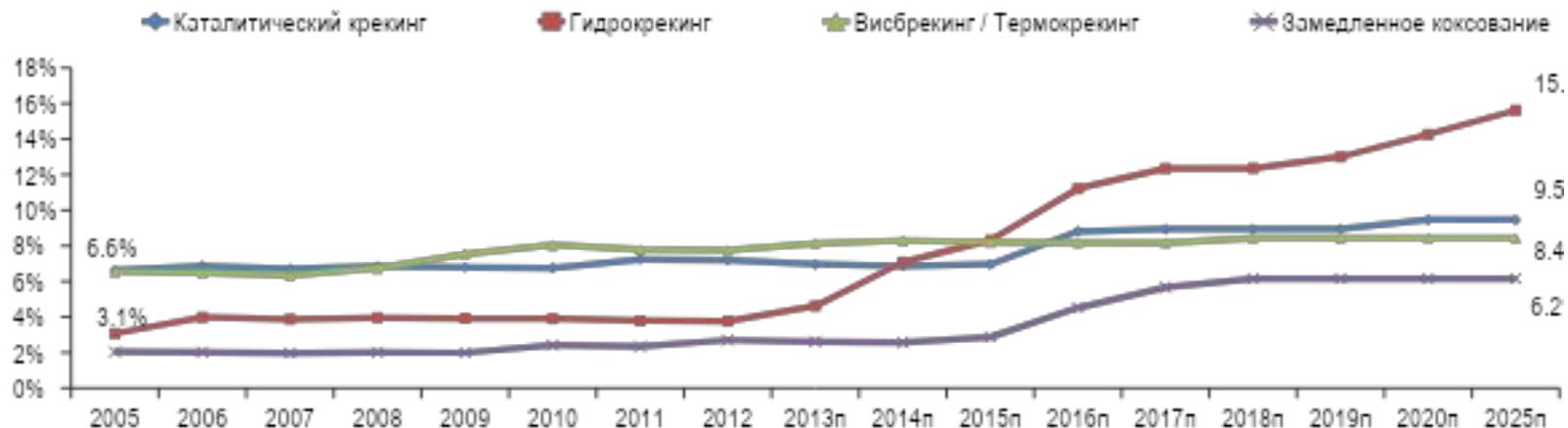
- «Лукойл» — 2 (Волгоградский НПЗ, Пермский НПЗ);
- «НК «Роснефть» — 3 (Комсомольский НПЗ, Новокуйбышевский НПЗ, Ангарский НПЗ);
- «Газпромнефть» – 1 (Омский НПЗ);
- АНК «Башнефтехим» — 1 (Уфимский НПЗ).

Планируется строительство/ввод в эксплуатацию:

- 3 очередь Туапсинского НПЗ («Роснефть») и Московский НПЗ - 2 млн т/г **Флексикокинг!! (2019 - 2020)**;
- 3 очередь Яйского НПЗ («Нефтехимсервис») 1 млн т/г;
- 3 очередь Антипинский НПЗ (независимая НК, г. Тюмень)
- Салаватский НПЗ («Башнефть» - новая) 1 млн т/г;
- Ачинский НПЗ («Роснефть») 1 млн т/г;
- Пермский НПЗ 1,6 млн т/г

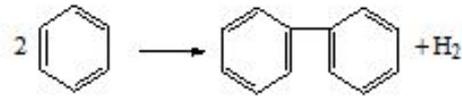
Основные лицензиары:

- Foster Wheeler (более 45 установок);
- Lummus (более 50 установок);
- ConocoPhillips (16 собственных+11 новых+ 9 реконструированных)
- Exxon (флексикокинг)



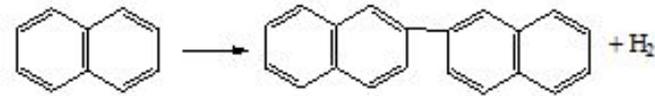
Прогноз прироста мощностей вторичной переработки нефти на НПЗ РФ (в % от мощности первичной переработки)

Химизм процесса



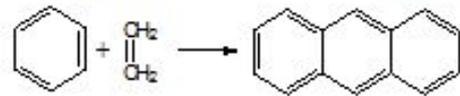
бензол

дифенил



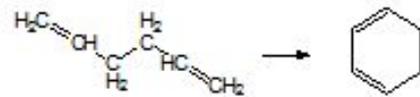
нафталин

динафталин



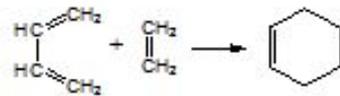
бензол этилен

антрацен



гексадиен-1,5

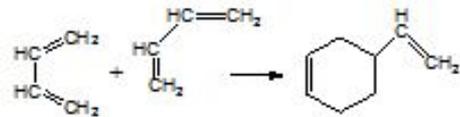
циклогесадиен-1,3



бутадиен-1,3

этен

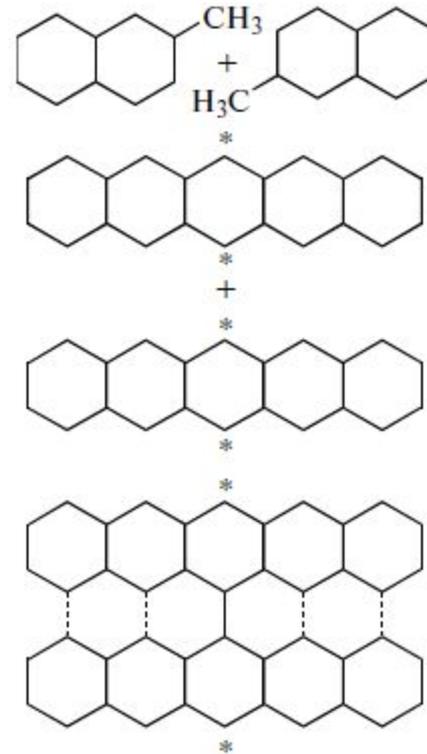
циклогексен



бутадиен-1,3

1-винил-циклогексен-3

Основными коксогенами сырья являются смолисто-асфальтеновые вещества



В современной нефтепереработке реализуются следующие типы коксования тяжелых нефтяных остатков:

Наименование процесса	Назначение процесса
Замедленное коксование	Процесс переработки тяжелых нефтяных остатков (ТНО) с выработкой широкого ассортимента продуктов и высокоценного нефтяного кокса находящего широкое применение в промышленности.
Термоконтактное коксование (ТКК) (флексикокинг)	Является непрерывным, высокопроизводительным, процессом, позволяющим перерабатывать нефтяные остатки. Назначением ТКК является получение из нефтяных остатков дистиллятных продуктов. Порошкообразный кокс ТКК является побочным, малоценным продуктом, используемым в качестве топлива.
Периодическое коксование в кубах	Процесс периодического коксования в кубах позволяет получить наибольший выход кокса по сравнению с другими способами, однако в настоящее время практически не используется по причине большого количества недостатков.

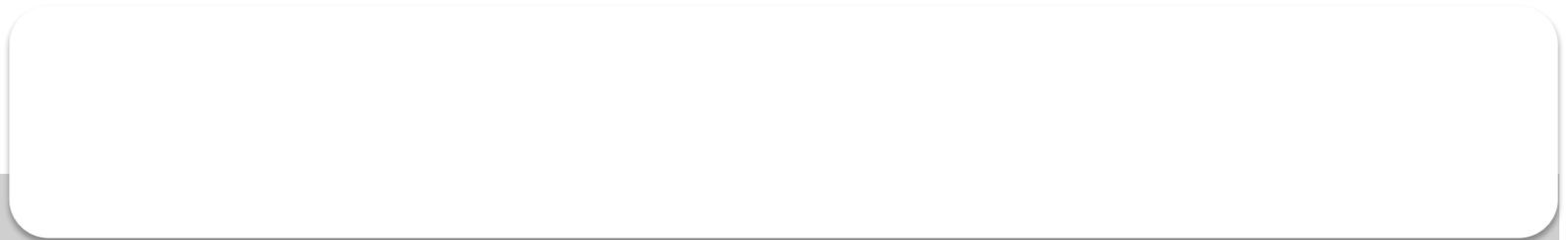
ТКК (Флюид-кокинг), Флекси-кокинг	УЗК
Выход жидких выше	Качество жидких лучше
Непрерывность (малая численность персонала, стабильная эксплуатация, отсутствие циклов нагрева и охлаждения оборудования)	Цикличность (высокая численность персонала, эксплуатация колонны в нестабильном режиме, нагрузка на емкости за счет циклов нагрева и охлаждения)
Любое тяжелое сырьё	Очень тяжёлое сырьё может привести к закоксовыванию змеевика
Для получения тепла используется сам кокс	Для получения тепла используется топливный газ
Низкое потребление топливного газа, большая выработка пара	Высокое потребление топливного газа, выработка пара равна нулю
Легкая очистка коксового газа от серы	Проблемы хранения кокса, необходимость использования топливного газа с низким содержанием серы
Высокая производительность на одной нитке	Низкая производительность на одной нитке

Порошкообразный нефтяной кокс находит применение как топливо, в частности, в цементной промышленности. За рубежом в последние годы все более активно проводится сжигание кокса в котлах с циркулирующим кипящим слоем для производства тепловой энергии, однако **в России топливный кокс не находит применения**, что тормозит развитие процесса коксования.



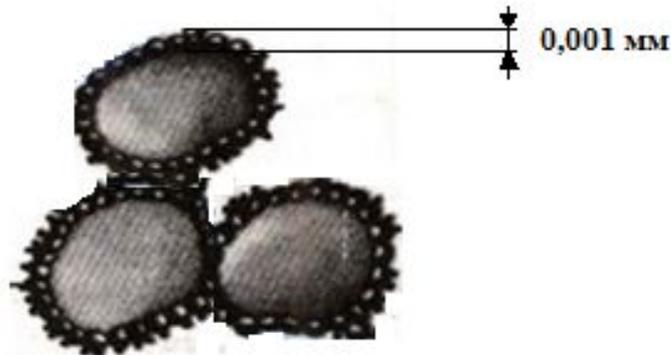
Теоретические сведения

Процесс трехстадийный

An empty white rounded rectangular box with a thin grey border, positioned on a grey horizontal bar.An empty white rounded rectangular box with a thin grey border, positioned on a grey horizontal bar.An empty white rounded rectangular box with a thin grey border, positioned on a grey horizontal bar.

Основные факторы процесса

1. Используются коксовые частицы
2. Происходит контакт с жидким сырьём
3. Крекинг и коксование на поверхности кокса-теплоносителя
4. Частицы кокса покрываются тонким слоем образовавшегося кокса
5. Укрупнённые частицы отводятся из системы



Основные факторы процесса

1. Сырьё (мазуты, гудроны, природные битумы, смолы с плотностью 940-1200 кг/м³)
2. Давление над слоем – 0,14-0,16 МПа
3. Кратность циркуляции непревращенного сырья – 0,4-0,6
4. Кратность циркуляции теплоносителя - невысокая, чтобы не было слипания частиц теплоносителя при контакте с сырьем

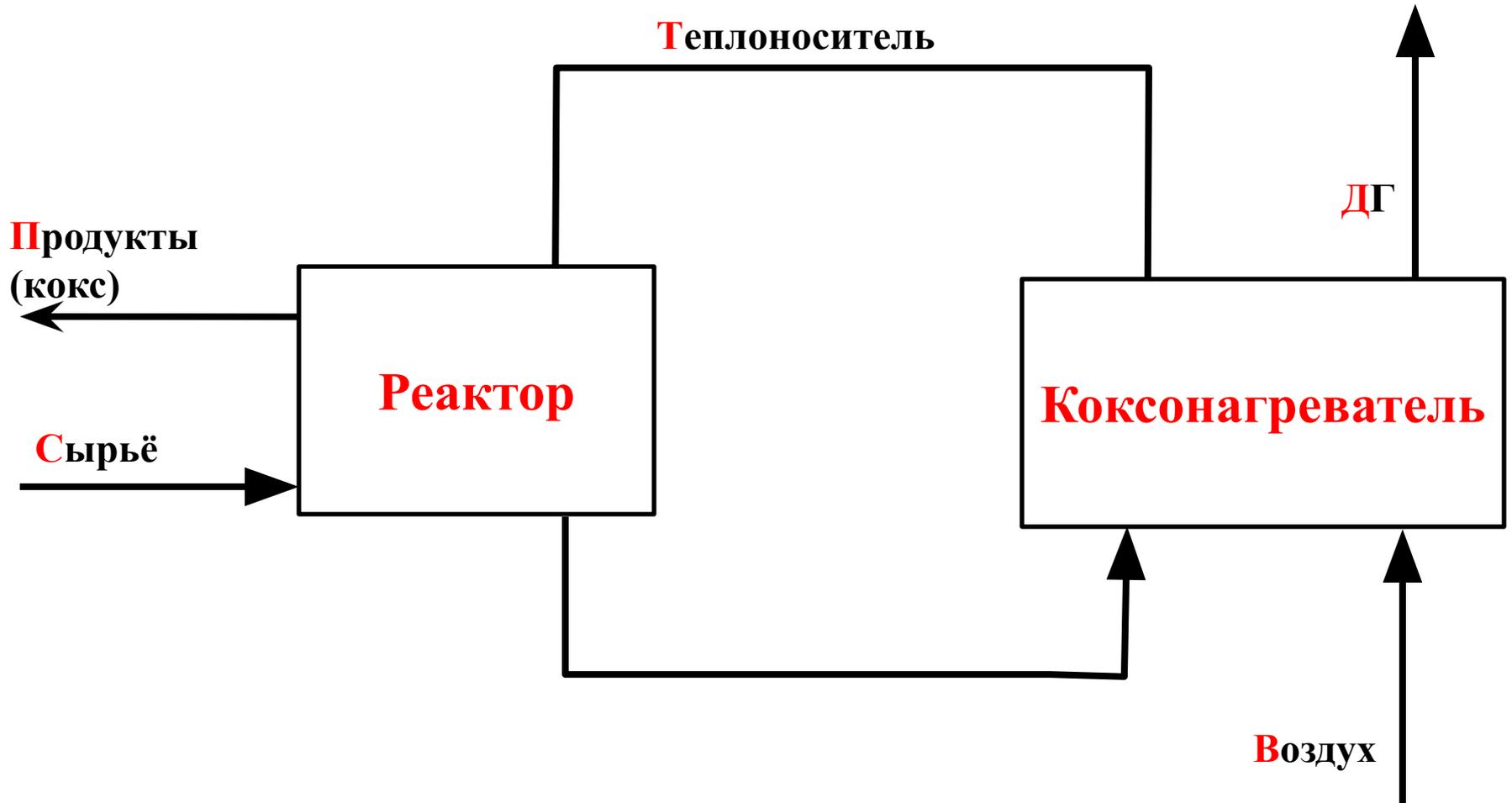
$$K_u = \frac{G_T}{G_C} = 6,5-8 \text{ кг/кг}$$

Основные факторы процесса

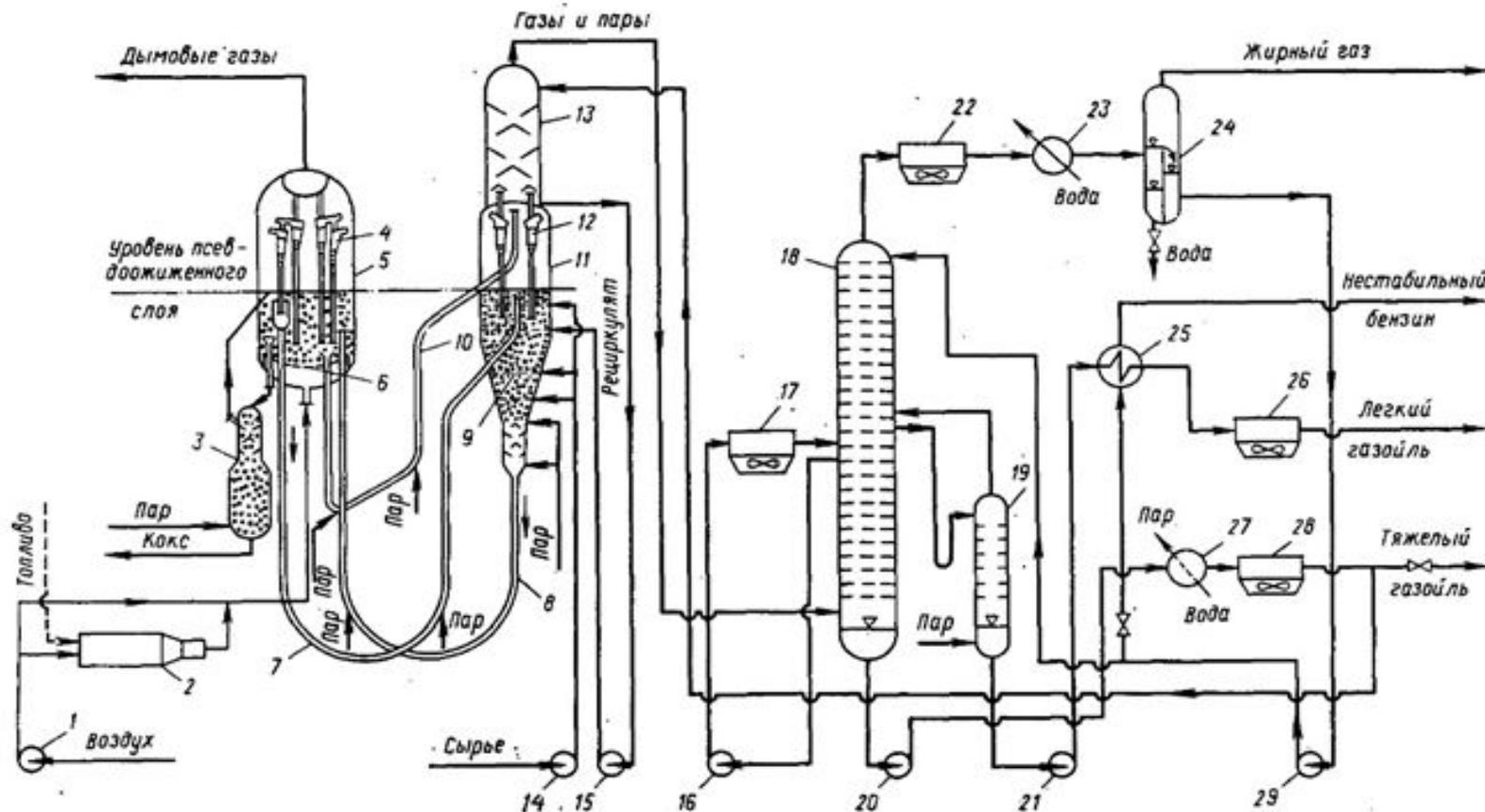
Реакция проводится в режиме *псевдоожигения*

	Температура, °С
Кокса-теплоносителя	620-650
В реакторе	510-520
Сырье в реактор	300-350
В коксонагревателе	600-650

Термоконтактное коксование



Технологическая схема процесса



Технологический режим блока коксования в псевдоожиженном слое кокса:

Реактор:

Длительность пребывания кокса-теплоносителя, мин

в слое – 6-12

в отпарной секции – 1

Длительность пребывания паров над слоем, сек – 10-20

Скорость паров над слоем, м/с – 0,3-0,5

Кратность циркуляции кокса. кг/кг – 6,5-8,0

Технологический режим блока коксования в псевдоожиженном слое кокса:

Коксонагреватель:

Температура в слое – 600-620 оС

Давление над слоем, МПа – 0,12-0,16

Длительность пребывания кокса-теплоносителя в слое – 6-10 мин

Скорость дымовых газов над слоем – 0,5 – 0,7 м/с

Интенсивность горения кокса, кг/ч на 1 т слоя – 30-40

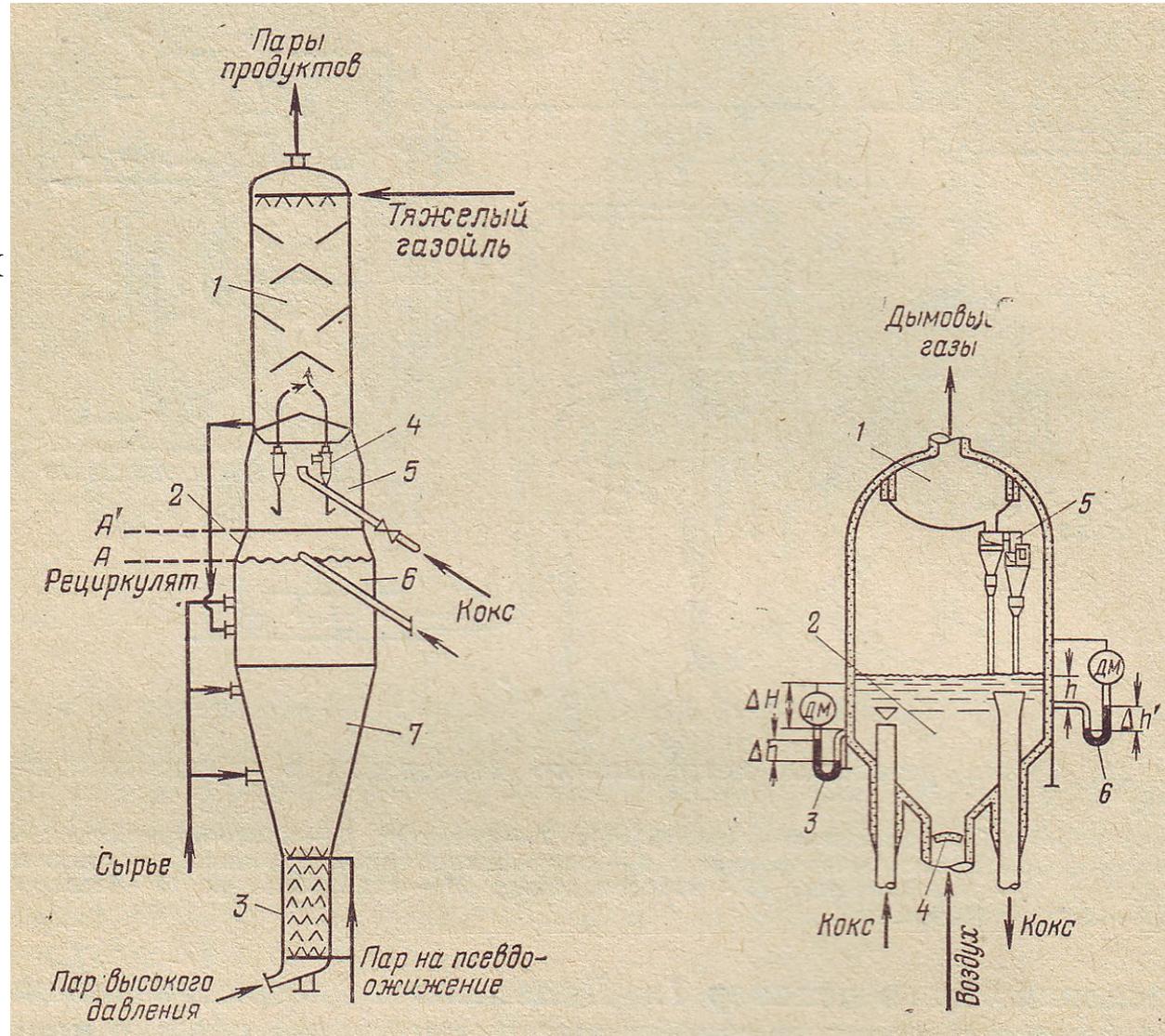
Реактор для термоконттактного коксования

В реакторе до 100

форсунок для подачи сырья

Малый диаметр верхней части реактора — для увеличения скорости паров, уменьшения вторичных реакций разложения

Нижняя коническая часть реактора — для уменьшения расхода водяного пара на псевдоожижение



Продукты коксования

Жирный газ коксования на примере гудрона содержит:

- водорода – 0,15 %;
- сероводорода – 5,05 %;
- метана – 24,87 %;
- этана – 19,84 %;
- этилена – 2,16 %;
- пропана- 18,45 %;
- пропилена – 5,54 %;
- изобутана – 1,76 %;
- н-бутана – 6,59 %;
- суммы бутиленов – 6,58 %;
- изопентана – 1,12 %;
- н-пентана – 2,34 %;
- суммы амиленов – 3,53 %;
- углеводородов C_6 – 2,02 %

(плотность газа – 1,29 г/л)

В бензинах коксования преобладают :

- ациклические парафины и олефины;
- в н-парафинах – C_6 и C_7 (гексан и гептан),
- в изопарафинах – C_8 и C_9 ,
- в нафтенах – C_8 ,
- в ароматике – C_8 (ксилолы),
- в олефинах – C_7 ;
- в изопарафинах и нафтенах – молекулы с 1 радикалом в углеродной цепочке;
- у олефинов – альфа-олефины, транс-формы бета- и гамма-алкенов;
- диеновые непредельные соединения представлены углеводородами C_5 - C_6 с сопряженными двойными связями

Кокс представляет собой мелкие и плотные шарики с блестящей поверхностью и с выходом летучих 1-4%. Максимальный размер шариков 2 мм, минимальный - 0,07 мм; из них 90% - мельче 0,4 мм .

Материальный баланс



Показатели	Мазут	Гудрон
<i>Характеристика сырья</i>		
плотность при 20°C, кг/м ³	967	1025
коксуемость, % (масс.)	11,5	19,0
содержание, % (масс.) серы	2,55	3,15
<i>Взято, % (масс.)</i>		
сырьё	100,0	100,0
Итого	100,0	100,0
<i>Получено, % (масс.)</i>		
газ	8,4	15,7
бензин	10,7	20,0
лёгкий газойль	9,9	19,2
тяжёлый газойль	59,5	24,6
кокс	11,5	20,5
Итого	100,0	100,0

Материальный баланс УЗК

Показатели	Гудрон тумазинской нефти	Крекинг-остаток тумазинской нефти	Гудрон туркменской нефти	Смола пиролиза
<u>Сырье</u>				
Плотность при 20°С, кг/м ³	990	1024	968	1083
Коксуемость, % (масс.)	16,0	23,0	12,0	8,6
Содержание серы, % (масс.)	2,80	3,30	0,50	0,56
<u>Продукты (% масс.)</u>				
Газ	11,0	11,0	14,4	18,1
Бензин коксования	16,0	7,0	16,8	0,9
Легкий газойль	49,0	47,0	20,6	21,1
Тяжелый газойль коксования	-	-	32,8	-
Кокс	24,0	35,0	15,4	59,9

Термоконтактное коксование

Варианты осуществления процесса ТКК (ВНИИ НП).

1. *ТКК гудрона с получением моторных топлив.* Сырьё – гудрон с н.к. 540-560 °С. Отбирается до 80 % жидких фракций, выкипающих до 500 °С.
2. *ТКК мазутов и тяжелых нефтей с получением котельного топлива* без рисайкла тяжелых фракций и ГО дистиллятных фракций. Получение более 80 % КТ с низким (0,5-1 % масс.) содержанием серы.
3. *ТКК мазутов, гудронов, природных битумов и др. с последующей газификацией* порошкообразного кокса. Получение 97-98 % топливных продуктов и 2-3 % обогащенного металлами (ванадием, никелем) кокса.

Термоконтактное коксование

Достоинства

Непрерывность процесса

Высокая мощность (до 2 млн. т/год)

Возможность автоматизации

Выработка ВП высокого давления

Долгий межремонтный пробег (до 2 лет)

Отсутствие трубчатых печей

Недостатки

Металлоемкость

Кокс низкого качества (в качестве топлива)

Варианты технологического оформления: непрерывное коксование в псевдоожиженном слое кокса (флексикикинг - Flexicoking)

Комбинированный процесс флексикикинг (фирма "Exxon") - модифицированный вариант коксования с псевдоожиженным слоем (типа ТКК) с **последующей газификацией образующегося порошкообразного кокса.**

В процессе флексикикинг в отличие от ТКК (или флюидкикинг) вместо высокосернистого пылевидного кокса, не имеющего сбыта, получается низкокалорийный топливный или технологический газ (смесь CO и H₂), легко поддающийся сероочистке.

Материальный баланс процесса флексикикинг по выходу газов и дистиллятов практически не отличается от процесса флюидкикинг, за исключением того, что вместо кокса образуется коксовый газ.

Распространение процесса флексикикинг сдерживается из-за **исключительно больших капитальных затрат на строительство**

Всего 5-6 установок!!

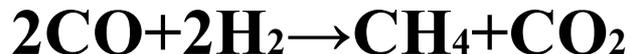
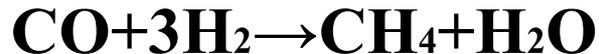
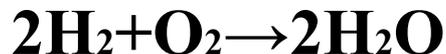
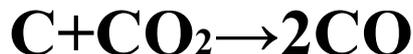
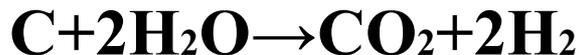
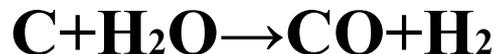
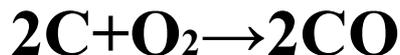
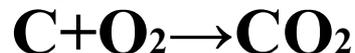
Выход кокса снижается до минимума (1 - 4 %), выход легких углеводородов и газа составляет до 97 %

Флюид-кокинг и Флексикокинг

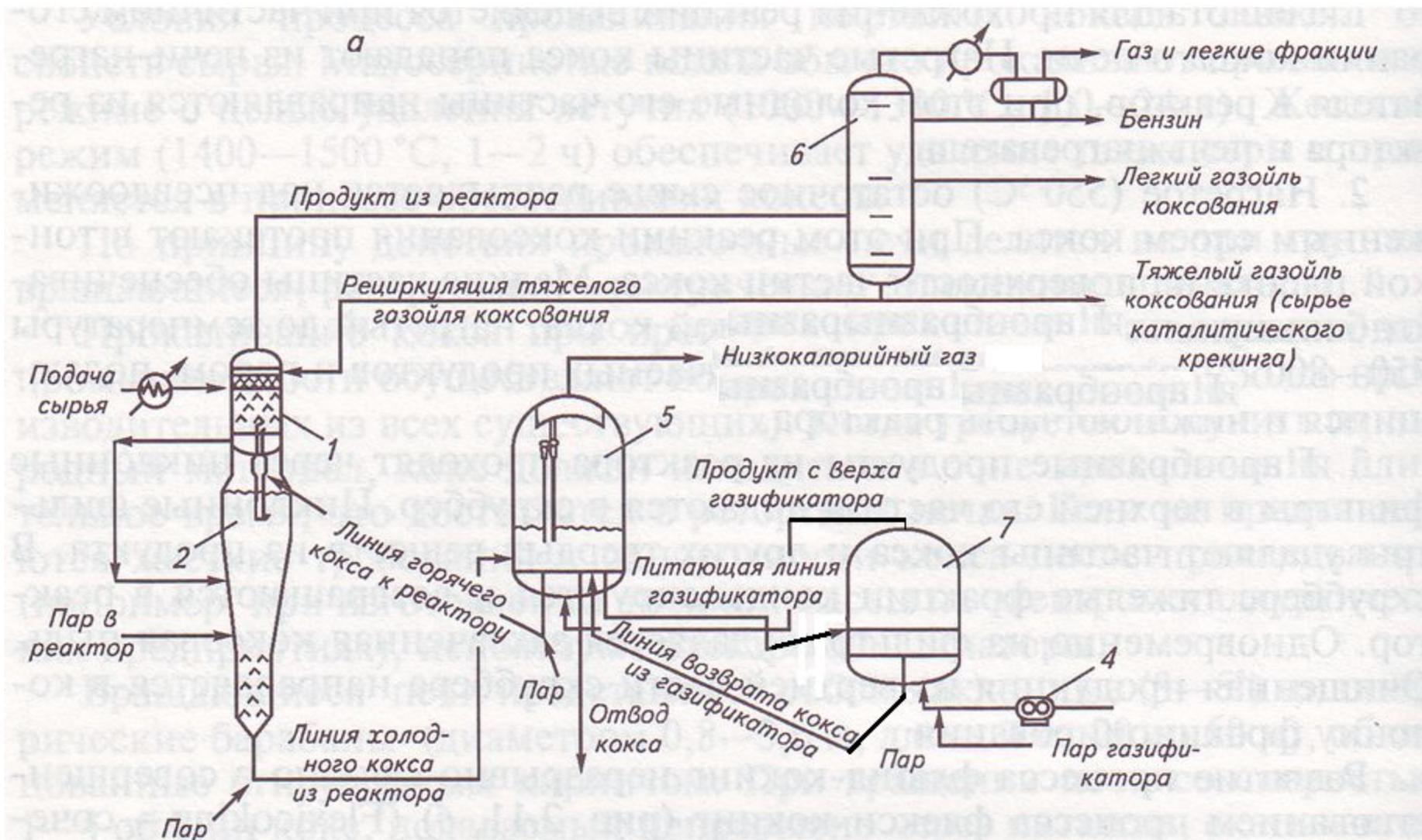
1. В технологии Флюид-кокинг кокс, не используемый для получения тепла, извлекается в качестве конечного продукта.
2. В технологии Флексикокинг излишки кокса направляются в газификатор. Кокс реагирует с паром и воздухом при температуре 930 °С. При этом образуется насыщенный СО низкокалорийный газ, который используется в качестве топлива.

Флексикокинг

Основные реакции, протекающие при газификации



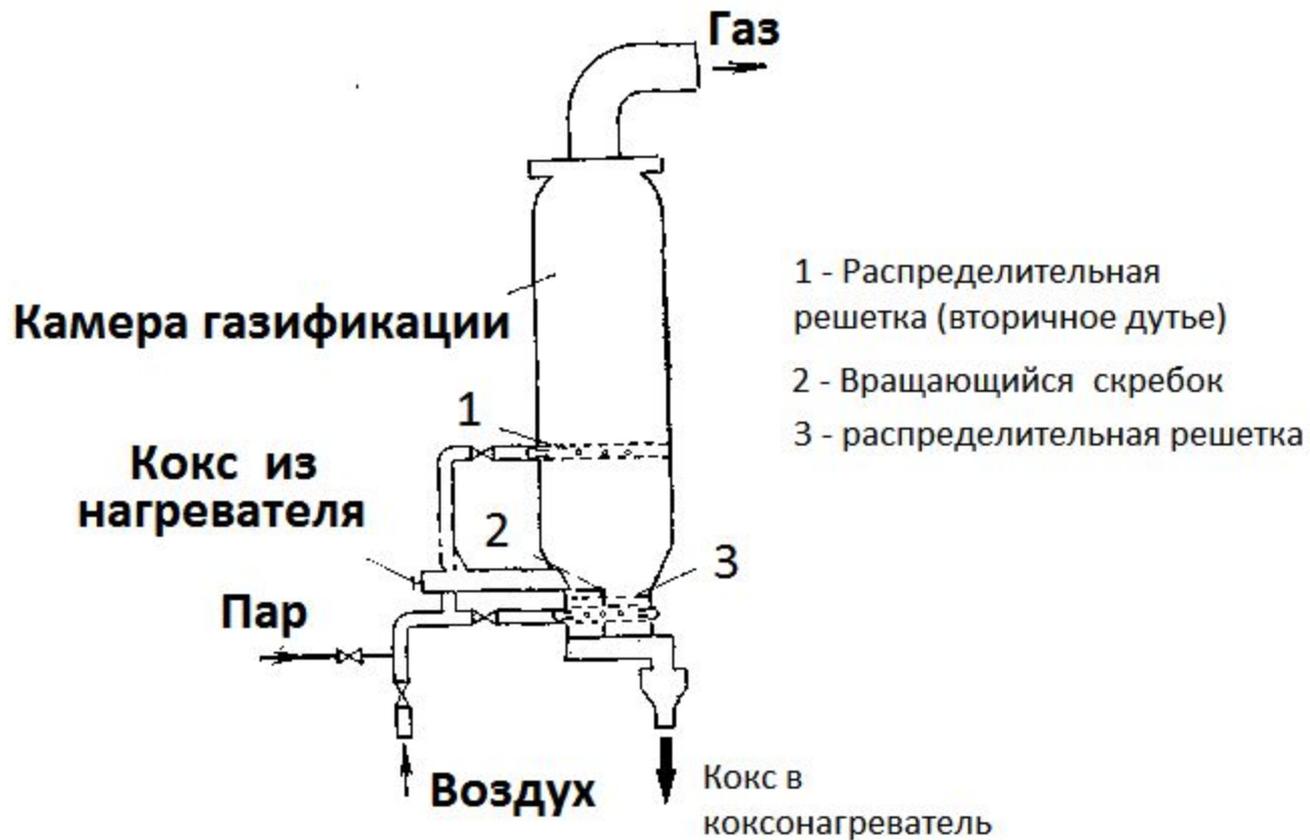
Флексикокинг



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

Флексикокинг

Газификатор



Флексикокинг

Материальный баланс

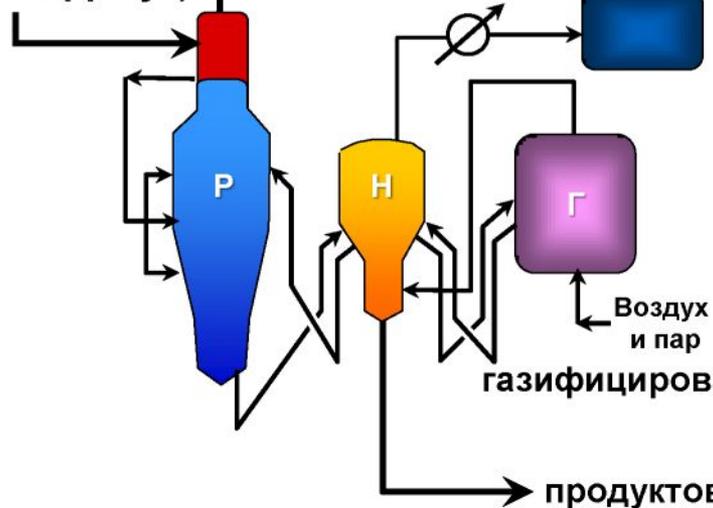
Продукты	Выход
Сухой газ	6%
Жирный газ	12%
Бензин (н.к.-182 °С)	17%
Легкий газойль (182-343 °С)	15%
Тяжелый газойль (343-524 °С)	30%
Флекси-газ	19%
Кокс	1 %

Флексикокинг

2000 тыс. т/год

ЖИДКИЕ ПРОДУКТЫ: 155 т/ч
ГАЗ: 27 т/ч

СЫРЬЕ: 238 т/ч
(36 тыс. барр/сут)



газифицированный кокс: 53 т/час

продуктовый кокс: 3 т/час

Чистый топливный газ Флексигаз		
Состав	мол. %	
CO/H ₂	35,5	
N ₂	53,9	
Прочее	10,6	
Всего	100	
Расходы		СИ
Газифицированный кокс, т/ч	52	
Флексигаз, т/ч	330	
Теплотворная способность, кДж /нм ³ (БТЕ/ст. куб. фут)	4510	115
Тепловая мощность, МВт (тыс.) (тыс. БТЕ/час)	368	1258

- Потребители Флексигаса:**
- Трубчатые печи
 - Печи установки производства водорода
 - Печи установки риформинга
 - Пароперегреватели
 - Котлы-утилизаторы
 - Бойлеры энергоблока
 - Потребители третьих сторон

Флексикокинг

Теплотворная способность	Низкокалорийный			Высококалорийный
Топливный газ	Флексигаз	Доменный газ	Газификация угля кислородом	Нефтезаводской и природный газ
<u>Состав, % об.</u>				
C1-C4	1.4	0.1	-	100
H ₂	17.8	3.2	29.6	-
CO	17.4	23.3	58.7	-
CO ₂	10.	11.5	10.4	-
N ₂	48.7	53.7	1.3	-
H ₂ O	4.7	8.2	-	-
Общее содержание инертных компонентов	63.4	73.4	11.7	-
<u>Теплотворная способность</u>				
БТЕ/ст. куб. фут	120	85	273	1064
ккал/м ³	1067	756	2428	9465