



Теоретические и технологические основы термолитических процессов переработки нефтяного сырья

- Теоретические основы термолитических процессов (ТП)
- Основные закономерности механизма термолитических реакций углеводородов
- Основные закономерности жидкофазного термолиза нефтяных остатков
- Влияние качества сырья технологических параметров на процессы пиролиза
- Технологические основы процессов термокрекинга дистиллятного сырья (ТКДС) и висбрекинга гудрона (ВБ)
- Коксование нефтяных остатков
- Аллотропные модификаторы и переходные формы углерода

Теоретические основы термолитических процессов (ТП)



Термолитические процессы (ТП) – процессы химической переработки нефтяного сырья воздействием температуры без применения катализаторов с получением продуктов, не содержащихся в исходном сырье.



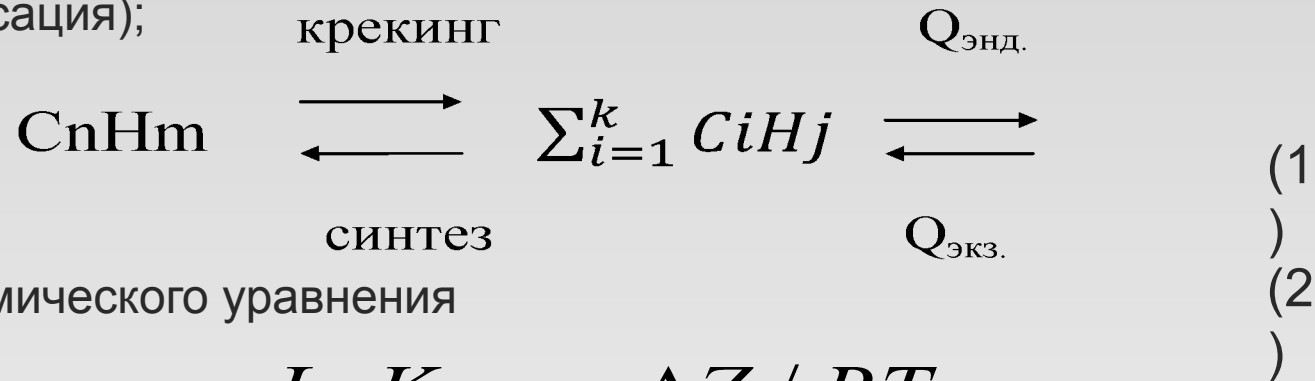
Классификация современных ТП

- термический крекинг дистиллятного сырья ТП;
- висбрекинг гудронов;
- коксование, преимущественное замедленное остаточного нефтяного сырья;
- пекование для получения нефтяных пеков;
- пиролиз для получения олефинов;
- высокотемпературный термолиз для производства технического углерода (сажи);
- термоокислительный термолиз для получения битумов.



Реакции термолиза

- **эндотермические** с увеличением объема реакции крекинга (распад, дегидрирование, деалкилирование, деполимеризация, дегидроциклизация);
- **экзотермические** с уменьшением объема реакции синтеза (алкилирование, полимеризация, гидрирование, изомеризация, поликонденсация);



Из термодинамического уравнения

$$\ln K_p = -\Delta Z / RT$$

(где ΔZ - энергия Гиббса, K_p - константа равновесия). По правилу Ле-Шателье следует, что термодинамическому равновесию реакций (1) благоприятствуют:

- крекинга – высокие температуры и низкие давления,
- синтеза – наоборот, низкие температуры и высокие давления.



Термолитические процессы

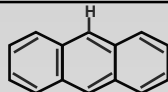
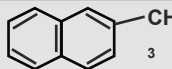
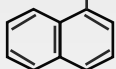
В продуктах ТП всегда содержатся углеводороды от низкомолекулярных (водород, сухие газы) до высокомолекулярных (крекинг-остатки, коксы, смолы пиролиза), с различным их распределением в зависимости от качества сырья и технологических параметров.

О вероятности образования продуктов термолиза в термодинамике принято пользоваться данными по энергии разрыва углерод-углеродных (D_{C-C}) и углерод-водородных (D_{C-H}) связей в молекулах углеводородов.

При термолизе в первую очередь будут последовательно разрываться наиболее слабые связи и образоваться продукты с меньшей молярной массой.

Энергия разрыва связей в некоторых углеводородах и гетероорганических соединениях



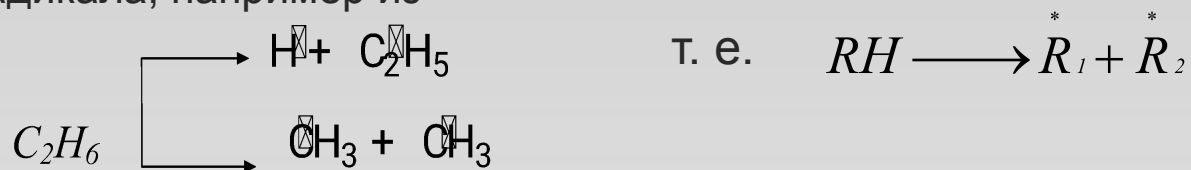
Соединение, связь	Энергия разрыва, кДж/моль	Соединение, связь	Энергия разрыва, кДж/моль	Соединение, связь	Энергия разрыва, кДж/моль
H-H	435		406	C ₄ H ₉ -C ₄ H ₉	310
CH ₃ -H	431	CH ₃ -SH	293	<i>m</i> -C ₄ H ₉ -C ₄ H ₉	264
C ₂ H ₅ -H	410	C ₂ H ₅ CH ₂ -SH	289	CH ₂ -CH ₂	502
C ₃ H ₇ -H	398	C ₆ H ₅ -SH	222	CH ₂ CH-CH ₃	394
C ₄ H ₉ -H	394	CH ₃ -SCH ₃	301	CH ₂ CHCH ₂ -CH ₃	260
<i>изо</i> -C ₄ H ₉ -H	390	C ₂ H ₅ -SC ₂ H ₅	289	CH ₂ C(CH ₃)-C ₂ H ₅	268
<i>тр.</i> -C ₄ H ₉ -H	373	CH ₃ -SCH ₃	293		310
CH ₂ =CH-H	435	C ₂ H ₅ S-SC ₂ H ₅	293		293
CH ₂ =CH-CH ₂ -H	301	CH ₃ -CH ₃	360		364
<i>ц</i> -C ₅ H ₁₁ -H	389	C ₂ H ₅ -CH ₃	348	C ₆ H ₅ -CH ₃	381
<i>ц</i> -C ₅ H ₉ -H	389	C ₃ H ₇ -CH ₃	339	C ₆ H ₅ -C ₂ H ₅	368
C ₆ H ₅ -H	427	C ₄ H ₉ -CH ₃	335	C ₆ H ₅ -C ₃ H ₇	360
C ₆ H ₅ CH-H	348	C ₂ H ₅ -C ₂ H ₅	335	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅ -CH ₃	264
C ₆ H ₅ CH ₂ -H	394	C ₃ H ₇ -C ₃ H ₇	318	C ₆ H ₅ -C ₆ H ₅	414
(C ₆ H ₅) ₂ CH-H	310	<i>и</i> -C ₃ H ₇ - <i>и</i> -C ₃ H ₇	320	C ₆ H ₅ CH ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₅	197
	423	C ₄ H ₃ - <i>и</i> -C ₃ H ₇	318	(C ₆ H ₅) ₂ -CH-CH(C ₆ H ₅) ₂	159

Примечание. Сокращения: *и*-изо; *тр.*-третичный; *ц*-циклический

Основные закономерности механизма термолитических реакций углеводородов



- В ТП протекают последовательно параллельные реакции термоллиза по радикально-цепному механизму. Сначала путем разрыва менее прочной связи образуются два радикала, например из



Радикалы, имея *неспаренный* (свободный) электрон, обладают исключительно высокой реакционной способностью, мгновенно вступают с большой скоростью в химические реакции – мономолекулярным и бимолекулярным.

- В реакциях крекинга (распада) ведущими являются короткоживущие алкильные радикалы, а синтеза – долгоживущие бензильные или фенильные радикалы.
- Мономолекулярный распад алкильного радикала протекает с образованием олефина и нового радикала: $\text{R}^{\cdot} \longrightarrow \text{R}_1^{\cdot} + \text{R}_2$. При этом легче всего происходит распад С-С связи радикала в β - положении к углероду, имеющему неспаренный электрон.
- Распад нафтенного радикала легче происходит с раскрытием кольца, а не с отрывом водорода с кольца.
- Бензильные радикалы малоактивны в реакциях распада, они более склонны к реакциям поликонденсации.

Бимолекулярные реакции алкильных радикалов



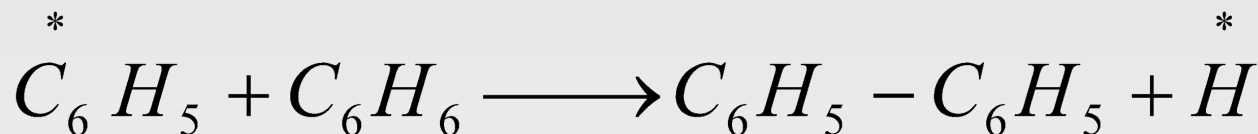
■ структурная или скелетная изомеризация;

■ реакции замещения: $\overset{*}{R} + \overset{*}{R}_I \longrightarrow \overset{*}{R}_I + \overset{*}{R}$

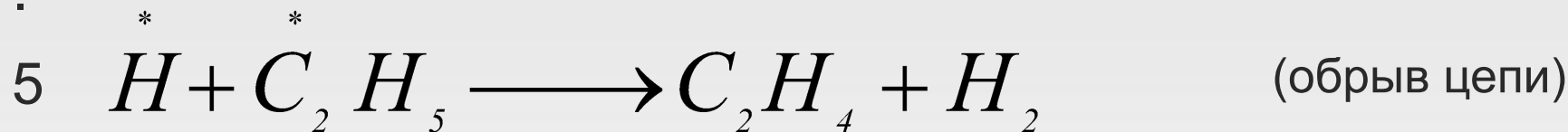
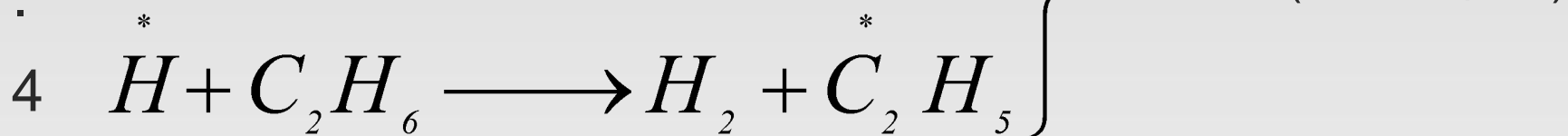
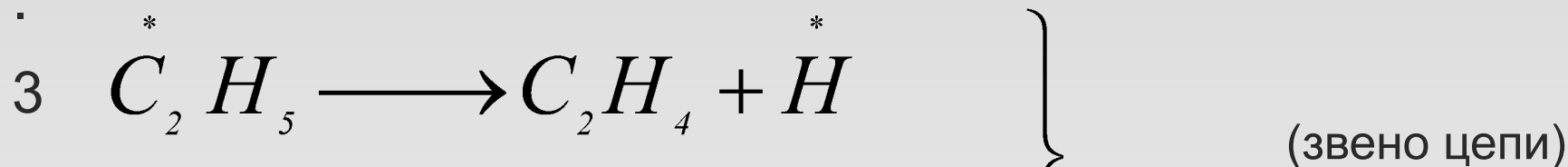
■ реакции присоединения: $\overset{*}{R} + \overset{*}{R}_I \longrightarrow \overset{*}{R} \overset{*}{R}_I$

■ реакции рекомбинации: $\overset{*}{R} + \overset{*}{R}_I H \longrightarrow RH + \overset{*}{R}_I$

Бимолекулярные реакции бензильных радикалов, например:



Радикально-цепной механизм применительно к пиролизу этана



Основные закономерности жидкофазного термолиза нефтяных остатков



Жидкофазный термолиз имеет место в таких термодеструктивных процессах нефтепереработки, как термический крекинг, висбрекинг, пекование и коксование тяжелых нефтяных остатков.

Из результатов многочисленных исследований зарубежных и отечественных ученых отметим следующие общепризнанные закономерности жидкофазного термолиза нефтяного сырья:

Термолиз нефтяного сырья в жидкой фазе



1. Термолиз нефтяного сырья в жидкой фазе протекает через последовательные или параллельно-последовательные стадии образования и расходования промежуточных продуктов уплотнения по схеме:



При этом на каждой стадии образуются также газы и менее низкомолекулярные жидкие продукты.



При термолизе ТНО имеют место фазовые превращения групповых компонентов.

Так, при термолизе с образованием кокса в коксующейся системе происходит два фазовых перехода:

- первый связан с образованием и выделением из раствора фазы асфальтенов;
- второй с превращением асфальтенов в карбены через промежуточное жидкокристаллическое так называемое мезофазное состояние.



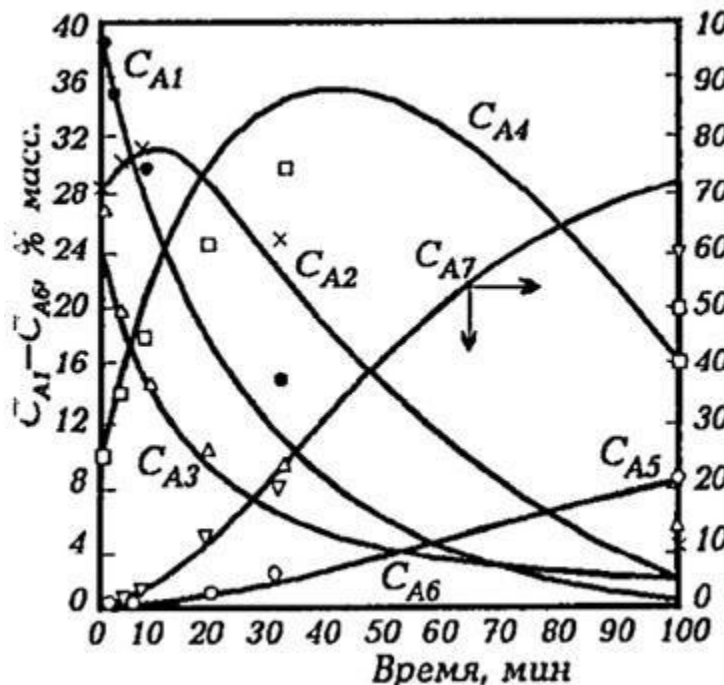
В отличие от масел и смол, относящихся к молекулярным растворам, **асфальтены характеризуются ограниченной растворимостью в углеводородах – плохой в парафино-нафтовых и достаточно хорошей – в аренах.** В результате переход от нефтяных молекулярных растворов в асфальтовую фазу осуществляется через стадию дисперсного состояния.

Растворимость асфальтенов в карбонизирующей системе зависит от растворяющей способности дисперсной среды и от концентрации в ней асфальтенов – дисперсной фазы. Образование карбенов и в результате кокса происходит лишь при достижении пороговой концентрации асфальтенов, зависящей от растворяющей способности дисперсной среды. Установлено, что в случае, когда дисперсная среда представлена высокоароматизированными компонентами хорошей растворяющей способностью, выделение асфальтовой фазы происходит не сразу, а лишь при достижении концентрации, соответствующей застудневанию. Последующая термообработка при концентрациях ниже пороговой способствует более полному отщеплению боковых функциональных групп и образованию более упорядоченных асфальтенов.

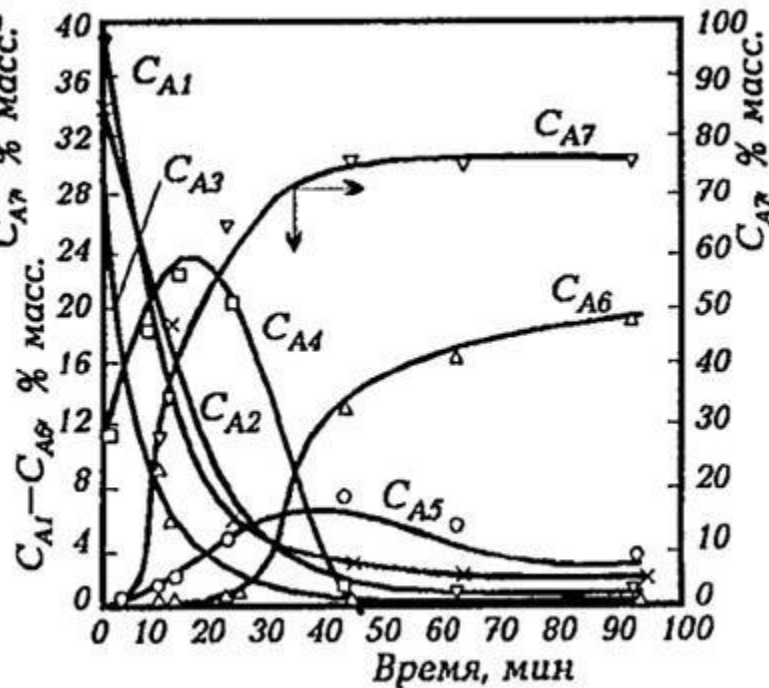
Изменение концентрации групповых компонентов дистиллятного крекинг-остатка Красноводского НПЗ от продолжительности термолиза



При давлении 0,1 Мпа и температуре 420 (а) и 490 °С (б)



(а)



(б)

C_{A1} — легкие масла;
 C_{A2} — полициклические
 ароматические углеводороды;
 C_{A3} — смолы;

C_{A4} — асфальтены;
 C_{A5} — карбены;
 C_{A6} — карбоиды;
 C_{A7} — летучие (данные Г. Г. Валявина)



Проведенными исследованиями были обнаружены анизотропные микросферические структуры размером 0,1-0,2 мкм, обладающие специфическими свойствами жидких кристаллов и получившие название **мезофазы**.

Мезофаза представляет собой слоистый жидкий кристалл, состоящий преимущественно из конденсированных ароматических структур с числом бензольных (или нафталиновых) колец от 10 до 15, соединенных посредством алкильных или гетеро-алкильных групп, имеет примерно на порядок выше парамагнитность.

В условиях термолиза (пекования или коксования ТНО) микросферы мезофазы растут за счет подвода молекул асфальтенов из карбонизируемой среды и коалесценции мелких сфер с последующим осаждением их за счет разности плотностей анизотропной и изотропной фаз.



При термолизе ТНО растворитель не только служит дисперсионной средой, но и является реагирующим компонентом. К тому же сами асфальтены полидисперсны не только по молекулярной массе, но и по растворимости в данном растворителе. В связи с этим в ходе жидкофазного термолиза непрерывно изменяются химический состав и растворяющая способность дисперсионной среды. По мере уплотнения и насыщения раствора асфальтенами в первую очередь будут выделяться наиболее высокомолекулярные плохо растворимые асфальтены, а затем - асфальтены с более совершенной структурой, мезофаза и кокс.

Останавливая процесс термолиза на любой стадии, можно получить продукты требуемой степени ароматизации или уплотнения, например крекинг-остаток с определенным содержанием смол и асфальтенов и умеренным кол-вом карбенов, кокс с требуемой структурой и анизотропией.

Влияние качества сырья технологических параметров на процессы термолиза НО



Качество сырья.

Наиболее важные показатели качества сырья ТП:

- коксуемость,
- плотность,
- групповой углеводородный состав,
- содержание гетероатомных соединений и металлов.

Групповой углеводородный состав обуславливает свойства дисперсионной среды и дисперсной фазы и агрегативную устойчивость ТНО в условиях термолиза, а применительно к процессам коксования – качество кокса (топливный, электродный или игольчатый).

Анализ ТНО на содержание масел и смол (мальтенов, **γ-фракция**), асфальтенов, (**β-фракция**) карбенов и карбоидов (**α-фракция**) основан на их растворимости соответственно в слабых (н.м. алканы), средних (н.м. арены) и сильных (сероуглерод, хинолине) растворителях, карбоиды не растворяются в сильных растворителях.

Плотность, коксуемость и содержание гетероатомных соединений обуславливают качество продуктов и материальный баланс ТП.

Характеристика остатков некоторых нефтей России



Показатель	Мазуты (>350 °С)		Гудроны (> 500 °С)		ТКГ	ЭМФ-4
	1	2	1	2	3	3
Плотность, г/см ³	932	985	993	1050	941	968
Коксуемость, % масс.	6,04	12,8	13	26,05	2,3	1
Содержание, % масс.						
Углерода	85,08	84,04	85,7	84	-	-
Водорода	11,44	11,15	10,86	10,38	-	-
Серы	2,05	4,11	2,86	4,35	1,48	3,08
Азота	0,25	0,41	0,4	0,63	-	-
Содержание металлов, мг/г						
Ванадия	56	210	140	485	-	-
Никеля	22	90	55	230	-	-
Групповой химический состав, % масс.						
Масла	85,1	74	70,4	48,4	93,7	95,2
Смолы	13,2	18	25,1	34,4	5,9	4,8
Асфальтены	1,7	8	4,5	17,2	0,4	Нет
Выход на нефть, %	48	57	22-23	30	-	-



Влияние температуры

- С позиций получения кокса с лучшей упорядоченностью структуры коксование сырья целесообразно проводить при **оптимальной t** . При t выше оптимальной скорость реакций деструкции и поликонденсации резко возрастают.
- Вследствие мгновенного образования большого числа центров кристаллизации коксующийся слой быстро теряет пластичность, в результате чего образуется дисперсная система с преобладанием мелких кристаллов.
- Более упорядоченная структура кокса получается при ср. (оптимальной) t коксования ($= 480\text{ }^{\circ}\text{C}$), когда скорость реакций деструкции и уплотнения соизмерима с кинетикой роста мезофазы.



Влияние давления

Давление в термодеструктивных процессах следует рассматривать как параметр, оказывающий значительное влияние на скорость **газофазных реакций**, на фракционный и групповой углеводородный состав как газовой, так и жидкой фаз реакционной смеси, тем самым и дисперсионной среды.

Установлено, что в процессе термолиза нефтяных остатков с повышением давления:

- почти пропорционально возрастают скорости радикально-цепных газофазных реакций распада с преимущественным образованием низкомолекулярных газов, в результате возрастает выход H_2 и газов C_1-C_4 ;
- за счет повышения роли **физ. конденсации** низкомолекулярной части продуктов термолиза в дисперсионной среде увеличивается содержание парафино-нафтяных — высадителей асфальтенов. При этом пороговая (соответственно и равновесная) концентрация асфальтенов снижается, они раньше выпадают во вторую фазу. В результате выход карбоидов и кокса возрастает почти пропорционально давлению.
- при термолизе нефтяных остатков с высоким содержанием полициклических аренов с ростом давления несколько улучшается кристаллическая структура карбоидов.



Коэффициент рециркуляции

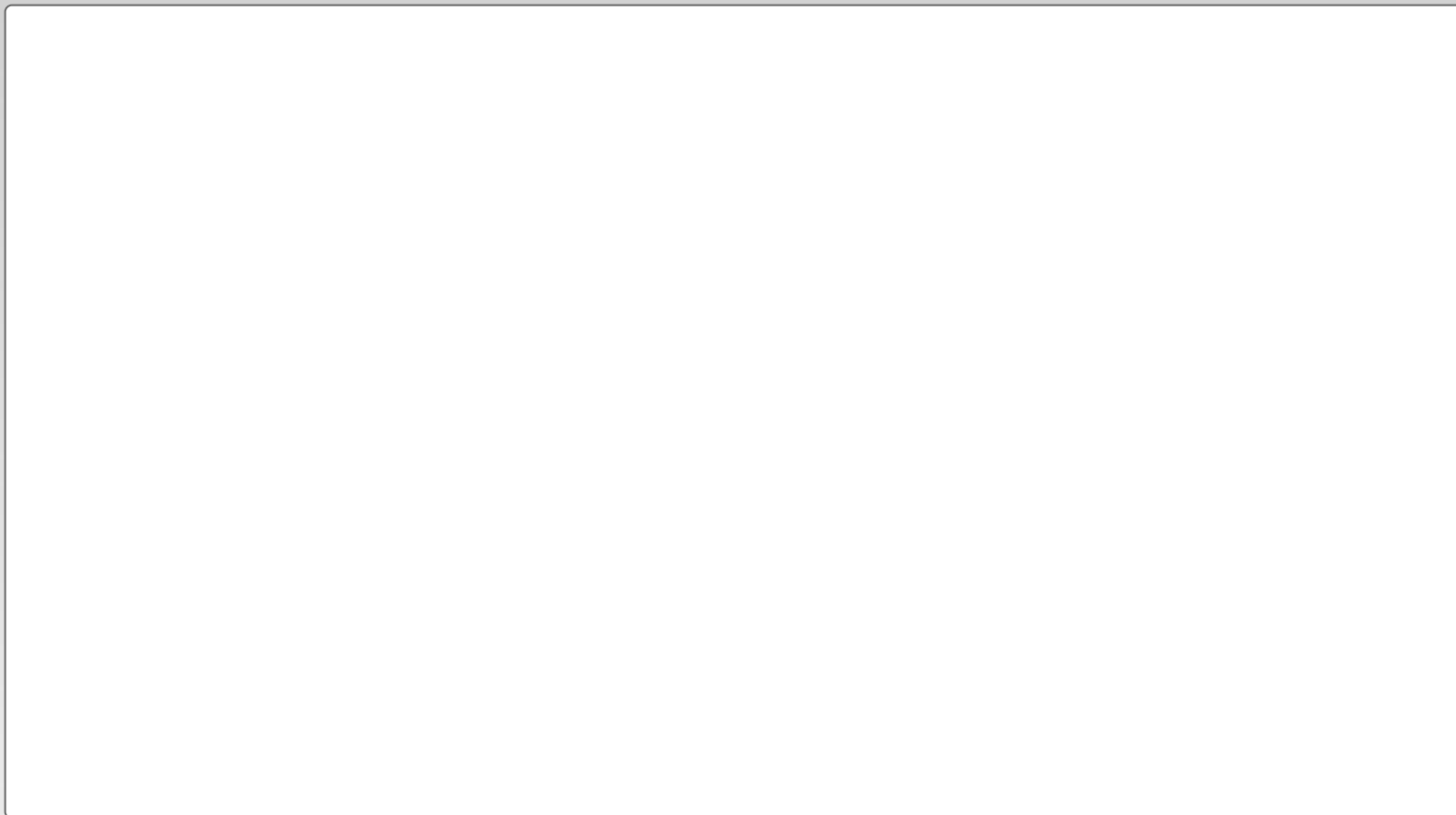
Газойлевая фракция коксования содержит в своем составе около 30...40 % полициклических аренов. Поэтому рециркуляция этой фракции позволяет ароматизировать и повысить агрегативную устойчивость вторичного сырья и улучшить условия формирования надмолекулярных образований и структуру кокса. Однако чрезмерное повышение коэффициента рециркуляции приводит к снижению производительности установок по первичному сырью и по коксу и к возрастанию эксплуатационных затрат.

Технологические основы процессов термокрекинга дистиллятного сырья (ТКДС) и висбрекинга гудрона (ВБ)



- **Термокрекинг гудронов** как бензинопроизводящий процесс ныне в нефтепереработке утратил первоначальное «знаменитое» значение.
- **ТКДС предназначен** преимущественно для термоподготовки (ароматизации) сырья установок замедленного коксования и производства термогазойля.
- **Сырье ТКДС** – ароматизированные высококипящие дистилляты: тяжелый газойль КК (ТГКК), смола пиролиза и экстракты масляного производства.
- **В процессе** за счет протекания преимущественно реакций дегидроконденсации аренов, образующихся при крекинге парафино-нафтеновых углеводородов, происходит дальнейшая ароматизация сырья.
- **Целевые продукты ТКДС** – дистиллятный крекинг-остаток и термогазойль (200-480 °С) с высоким индексом корреляции (ИК). Для увеличения выхода и повышения ИК термогазойля на ряде НПЗ установок ТКДС дооборудованы вакуумной перегонкой.
- **По технологическому оформлению** ТКДС мало отличаются от предшественников - установок двухпечного крекинга гудронов.

Принципиальная технологическая схема установки термического крекинга дистиллятного сырья



I — сырье; **II** — бензин на стабилизацию; **III** — тяж. бензин из К-4;
IV — вакуумный отгон; **V** — термогазойль; **VI** — КО;
VII — газы на ГФУ; **VIII** — газы и ВП к вакуум-системе; **IX** — ВП

Основные технологические показатели установки ТКДС с получением вакуумного термогазойля



Аппарат	Температура, °С	Давление, МПа
■ Печь П-1:		
Вход	390...410	5,0...5,6
Выход	490...500	2,2...2,8
■ Печь П-2:		
Вход	290...320	5,0...6,0
Выход	530...550	2,3...2,9
■ Реакционная камера К-1:		
Верх	495...500	2,0...2,6
Низ	460...470	-
■ Испаритель высокого давления К-2:		
Верх	450...460	1,0...1,3
Низ	430...440	
■ Ректификационная колонна К-3:		
Верх	180...220	-
Аккумулятор	300...330	0,9...1,3
Низ	390...410	-
■ Испарительная колонна низкого давления К-4:		
Верх	170...200	-
Низ	400...415	0,25...0,40
■ Вакуумная колонна К-5:		
Вход	305...345	0,007...0,013
Верх	70...90	-
Низ	300...320	-

Материальный баланс установки ТКДС при получении серийного 1 и вакуумного 2 термогазойля (в % масс.)



	1	2
Газ	5	5
Головка стабилизации бензина	1,3	1,3
Стабильный бензин	20,1	20,1
Термогазойль	24,2	52,6
Дистиллятный крекинг-остаток	48,3	19,9
Потери	1,1	1,1



Висбрекинг гудронов

Основное назначение ВБ – снижение вязкости гудронов компонентов товарных котельных топлив.

Вязкость исходного сырья в зависимости от глубины термолиза изменяется экстремально: сначала снижается за счет деалкилирования нативных асфальтенов «рыхлой» структуры и образования вторичных компактной структуры асфальтенов, затем после минимума снова возрастает в результате образования карбенов и карбоидов.

В нефтепереработке функционируют **2 типа ВБ**:

- печной (змеевиковый) при 480-500 °С и 1,5-2 мин;
- с выносной реакционной (сокинг) камерой 430-480 °С и 10-15 мин.

При необходимости и экономической целесообразности получения термогазояля ВБ установки дооборудования вакуумной перегонкой.

Мощности по процессу висбрекинг (по состоянию на 01.01.2008)



	Предприятия	Мощность тыс.т/год	Примечание
1	ОАО «Уфимский НПЗ»	1882,0	Утверждена Минэнерго 01.01.2003
2	ОАО «Уфанефтехим»	1400,0	-«-
3	ОАО «Куйбышевский НПЗ»	685,1	-«-
4	ЗАО «Рязанская НПК»	1000,0	-«-
5	ОАО «ТАИФ НК»	1800,0	Введена в 2003г.
6	ОАО «Саратовский НПЗ»	800,0	Введена в 2004г.
7	ОАО «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез»	1500,0	Введена в 2004г.
8	ОАО «ЛУКОЙЛ-Ухтанефтепереработка»	850,0	Введена в 2007г.
9	Итого:	9917,1	

Принципиальная технологическая схема установки висбрекинг гудрона



I — сырье;

II — бензин на стабилизацию;

III — керосино-газойлевая фр-я;

IV — висбрекинг-остаток;

V — газы газофракционирующей установки;

VI — водяной пар

Материальный баланс (в % масс.) комбинированного процесса висбрекинга гудрона западно-сибирской нефти



	Висбрекинг	Висбрекинг с вакуумной перегонкой
Газ	3,7	3
Головка стабилизации	2,5	2,5
Бензин	12	8,5
Висбрекинг-остаток	81,3	-
Легкий вакуумный газойль	-	6
Тяжелый вакуумный газойль	-	20
Вакуумный висбрекинг-остаток	0,5	29,5
Потери:	0,5	0,5



Коксование нефтяных остатков

Наибольшее распространение среди ТП в мировой и отечественной нефтепереработке получили установки замедленного коксования (УЗК).

Целевое назначение УЗК – производство крупно-кускового нефтяного кокса и углубление переработки нефти.

Существуют следующие **3 модификации** процессов коксования:

- замедленного (УЗК);
- в псевдоожиженном слое порошкообразного кокса (Флюид-Кокинг);
- комбинированная Флюид-Кокинг с блоком газификации балансового кокса (флексикокинг).

В мировых мощностях коксования 87% составляет УЗК.

Сырье УЗК – мазуты, гудроны, крекинг-остатки, экстракты, асфальтены, тяжелые газойли каткрекинга, смола пиролиза и др.

Продукты УЗК – коксы, газы, бензиновая фракция, и газойлевые дистилляты.

По мощностям прямой перегонки и коксования (табл.) абсолютным лидером в мире является США. Производство сырого нефтяного кокса в 2004 г. составило: в мире 60 млн, США – 36 млн. и России – 1 млн. т/г.

Показатели нефтепереработки развитых стран мира и РФ по мощностям (млн.т/г) первичной переработки нефти (Nпп) и коксования (Nк)



Страны	Nпп	Nк	(Nк /Nпп)*100	(Nк/ΣNк)*100
США	842,5	136,3	16,2	53,9
Китай	232,1	15,4	6,6	6,1
Венесуэла	67,3	8,8	13,1	3,5
Германия	117,3	5,7	4,9	2,25
Япония	231,7	5,3	2,3	2,1
Россия	268,6	5,3	2	2,1
Бразилия	96,6	5	5,2	2
Великобритания	91,1	3,8	4,1	2
Западная Европа	752,3	18,7	2,5	7,4
Всего в мире	4115,7	252,9	6,1	100

Типы и мощности (по сырью) УЗК на начало 2008г.



НПЗ	Количество УЗК	Тип УЗК	Год ввода	Nк тыс. т/г	
				Проектная	Установлен- ная
Новокуйбышевский	1	21-10/5Л	1986	1500	1392
Волгограднефте- переработка	1	21-10-600	1966	600	658
	1	21-10/7	1982	240	263
Пермнефтеоргсинтез	1	21-10/5К	1970	1200	1000
Омский	1	21-10/3М	1970	600	600
Ангарская НХК	1	21-10/3М	1971	600	600
Ново-Уфимский	1	21-10/300	1955	340	750
Уфанефтехим	1	21-10/	2008	1200	-
Всего по РФ	9	-	-	5900	6480



Процессы коксования характеризуются относительно невысокими капитальными и эксплуатационными затратами, высокой рентабельностью и привлекательны для целей углубления переработки нефти.

На начало 2008 г. На отечественных НПЗ находилось 9 УЗК общей мощностью 5,9 млн. т в год (по сырью).

Основные показатели сырья УЗК – плотность, коксуемость, содержание серы и металлов, групповой углеводородный состав и др.

Коксы классифицируются по содержанию серы, золы, летучих веществ, по грансоставу (табл.) >25 мм (**кусковой**), 8-25 мм (**орешек**) и <8 мм (**мелочь**).



Типичный цикл работы камер (в ч.).

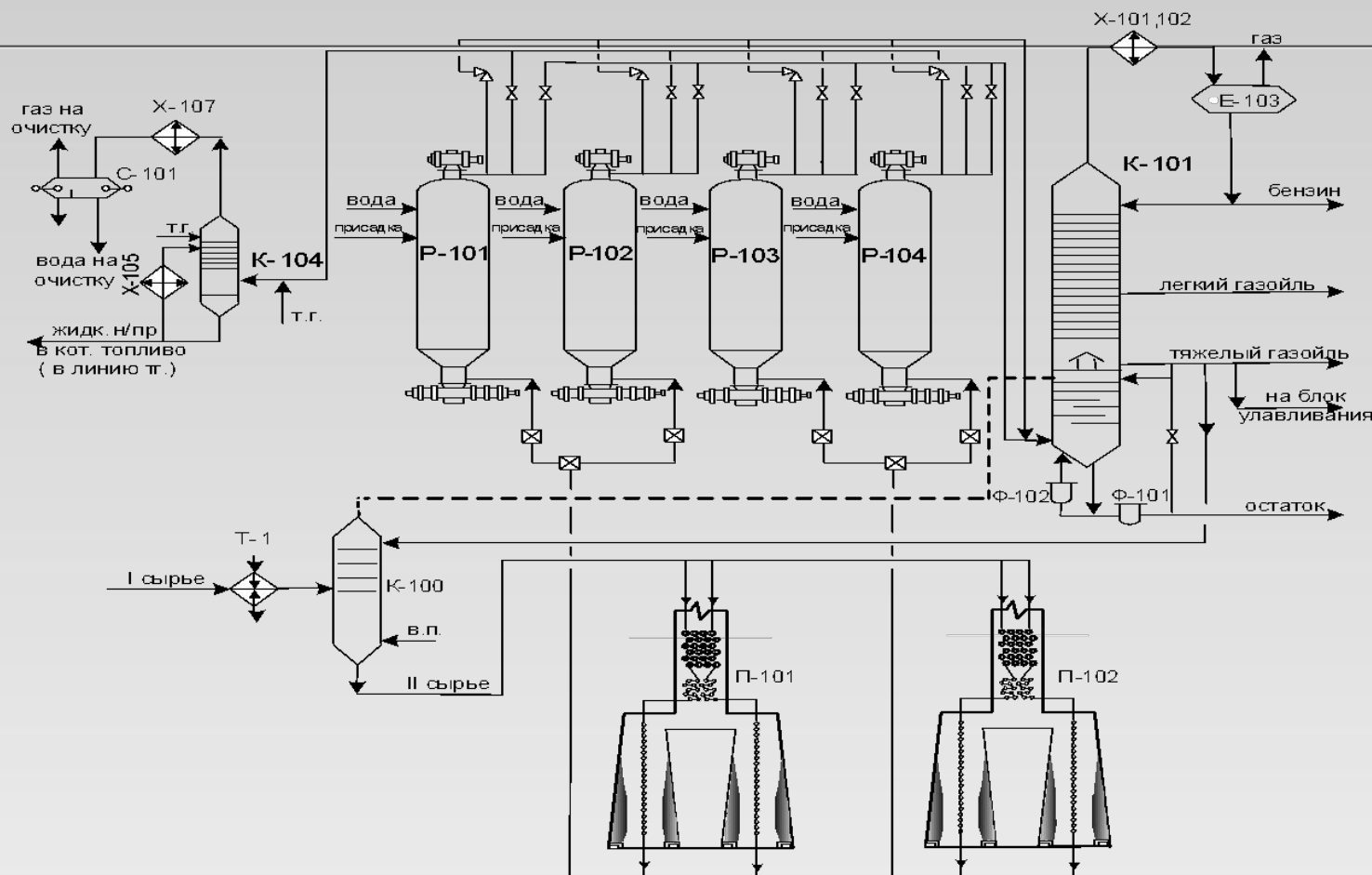
■ Заполнение камеры сырьем и коксование	24,0
■ Отключение камеры	0,5
■ Пропаривание	2,5
■ Охлаждение водой кокса и слив воды	4,0
■ Гидравлическая выгрузка кокса	5,0
■ Закрытие люков и испытание паром	2,0
■ Разогрев камеры парами нефтепродуктов	7,0
■ Резервное время	≈3,0
Итого:	48,0

Принципиальная технологическая схема двухблочной установки замедленного коксования



I — сырье; **II** — стабильный бензин; **III** — лег. газойль; **IV** — тяж. газойль;
V — головка стабилизации; **VI** — сухой газ; **VII** — кокс; **VIII** — пары отпарки камер;
IX — ВП

Принципиальная технологическая схема УЗК ОАО «Уфанефтехим» производительностью 1,2 млн т/г



После внедрения УЗК на ОАО «Уфанефтехим» глубина переработки нефти достигала 96 %, - это уже на уровне лучших мировых достижений. Таким образом, нефтепереработчики «Уфанефтехим» первыми в России достигли мирового уровня глубины переработки нефти. В настоящее время разработан регламент на проектирование УЗК мощностью 1,2 млн т на ОАО «Уфимский НПЗ».



Технологический режим установки

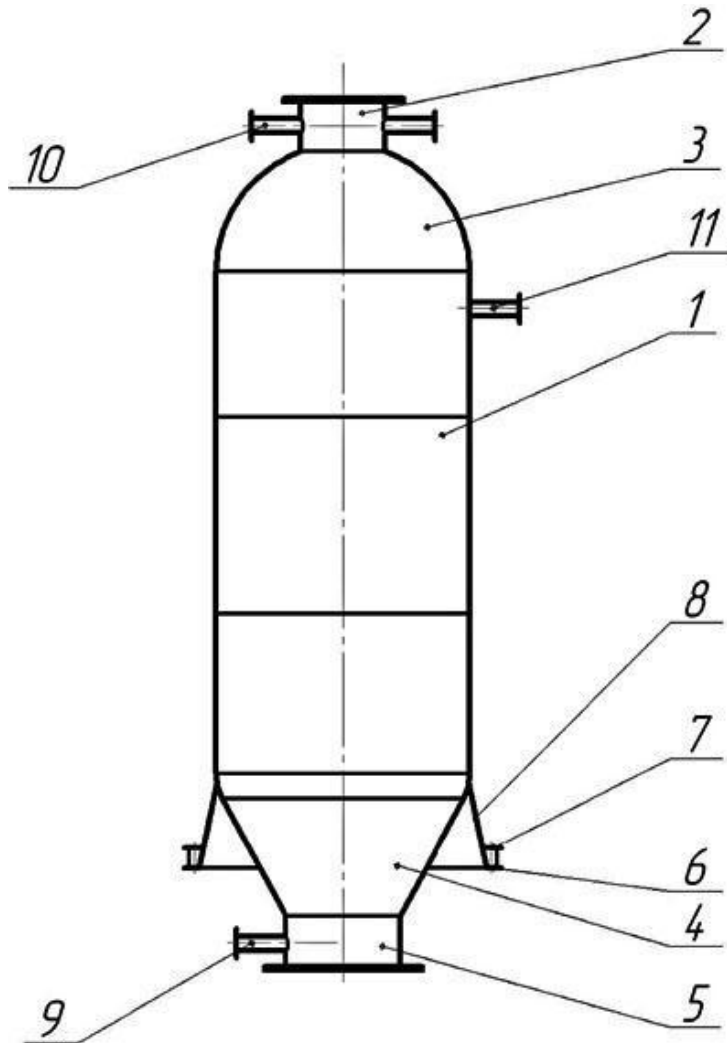
■ Температура входа сырья в камеру, °C	490-510
■ Температура выхода паров из камеры, ° C	440-460
■ Давление в коксовой камере, МПа	0,18-0,4
■ Коэффициент рециркуляции	1,2-1,6

Материальный баланс отечественных установок УЗК



Продукты УЗК	НК НПЗ	Омский НПЗ	Волгоградский НПЗ			Ново- Уфимский НПЗ	Пермский НПЗ	Ангарский НПЗ
			21- 10/300	21- 10/7	21- 10/600			
Газ	11,4	8,3	13,2	8,7	9,3	8	9,6	8,2
Бензин	10,2	8,7	8,3	11	14,1	4	14,9	15,5
Дизельная фракция	-	-	-	-	-	-	-	28
350-400 С	-	-	-	-	-	-	-	3,9
Легкий газойль	31,1	18,3	25,6	27,4	35	19	22,5	-
Тяжелый газойль	14,6	34,1	25,5	25,4	14,1	35	26,4	12,9
Кокс	31,1	28,3	26,7	26,8	26,8	33	25,7	27,6
Потери	1,6	2,3	0,7	0,7	0,7	1	0,9	3,9
Бензин + легкий газойль	41,3	27	33,9	38,4	49,1	23	37,4	47,4

Реактор установки замедленного коксования



- 1 – корпус;
- 2,5 – верхняя и нижняя горловины;
- 3,4 – полушаровые и конические днища;
- 6 – фундаментное кольцо;
- 7 – опорное кольцо;
- 8 – опора;
- 9 – штуцер для ввода сырья;
- 10 – штуцер для выхода паров;
- 11 – штуцер для ввода антипенной присадки



Основные характеристики реакторов

Показатель	Номер реактора								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Тип установки	21-10/300			21-10/600	21-10/3М			21-10/6	21-10/5К
Производительность, тыс. т/год:									
По сырью	300			600	600			600	1500
По коксу	75			100	125			120	250
Температура, °С									
Верха реактора	450								
Низа реактора	475								
Давление, МПа:									
Вверху реактора	0,18			0,4	0,4			0,4	0,4
Внизу реактора	0,38			0,6	0,6			0,6	0,6
Внутренний диаметр реактора , мм	5000			4600	5500			5500	5500
Диаметр нижнего люка, мм	1800	1600	1600	1600	1400	1400	1400	1400	1400
Высота, мм:									
Реактора	22550	26175	27170	27250	27250	27250	27717	28260	30600
Цилиндрической части	17000	18206	18374	18374	18775	18775	18775	18717	17043
Толщина стенки, мм:									
Наименьшая	26	20	20	24	26	26	26	24	36
Наибольшая	32	26	30	30	32	32	32	28	70
Вес реактора, МН:									
Общий	6	6,7	4,3		5,5				9,12
Пустого	1	0,94	0,9		1,13				3,17
Материал корпуса									
Основного металла	12Х18Н10Т	15К	20К	20К	16ГС	16ГС	16ГС	12Х18Н10Т	16ГС
Защитного (плакирующего) слоя	нет	08Х13	08Х13	08Х13	12Х18Н10Т	08Х13	08Х13	нет	08Х13

Особенности технологии производства игольчатого кокса



- **Сырье** — малосернистые, малозольные ароматизированные дистилляты (тяжелые газойли паткрекинга, экстракты, смолы пиролиза, деасфальтизаты и деметаллизации типа АРТ, 3Д и др. , вакуумные газойли после гидрообессеривания;
- **Сырье дополнительно подвергается** ароматизации и повышению коксуемости на установке ТКДС с вакуумной перегонкой;
- **Аппаратурное оформление** и технологические параметры (только коэффициент рециркуляции и давление выше) такие же, как УЗК при производстве рядового кокса.



Особенности технологии производства игольчатого кокса

С целью интенсификации электросталеплавильных процессов в последние годы широко применяют высококачественные графитированные электроды, работающие при высоких удельных токовых нагрузках (30...35 Ом/см²). Получить такие электроды возможно лишь на основе специального малозольного и малосернистого, так называемого игольчатого, кокса. Только игольчатый кокс может обеспечить такие необходимые свойства специальных электродов, как низкий коэффициент термического расширения и высокая электропроводимость.

Наиболее традиционное сырье для производства игольчатого кокса — это малосернистые ароматизированные дистиллятные остатки ТК, газойлей КК, экстрактов масляного производства, тяжелой смолы пиролиза углеводородов.

Производство игольчатого кокса требует обязательного наличия на НПЗ установки ТКДС и УЗК. Имеющиеся на заводе ароматизированные остатки пропускают через ТКДС под повышенным давлением (6...8МПа) с целью дальнейшей ароматизации и повышения коксующести остатка. Далее дистиллятный крекинг-остаток (ДКО) направляют на УЗК.

Известны следующие модификации углерода: **алмаз, графит, карбин** и переходные формы углерода графитовой структуры: фуллерены, углеродные волокна и углеродные наноматериалы.

Синтетический алмаз (sp^3) широко применяется в технике как исключительно твердый абразивный материал. Промышленный метод получения искусственного алмаза – каталитический синтез из графита в присутствии катализаторов – металлов (Fe, Ni, Mn, Cr, Ti и др.) при давлении 6ГПа, температура 1500⁰С и времени синтеза 12-15с.



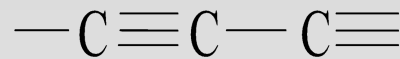
Графит (sp^2) - широко применяемый в технике исключительно термостойкий, химически стойкий с высокой электропроводностью углеродный материал с кристаллической структурой с графеновыми слоями.

Получают из нефтяного или пекового коксов через следующие стадии: прокаливание кокса при $\sim 1300^{\circ}\text{C}$; графитация изделия при температуре $\sim 2800^{\circ}\text{C}$.

(Недавно были разработаны способы получения графена и пенографита)



Карбин (sp) - углеродный материал с линейным расположением атомов с кумулированными связями (β- карбин) и полииновыми связями (α-карбин) .



Карбин характеризуется высокой химической инертностью (к кипящей смеси кислот HNO_3 и H_2SO_4).

Карбин синтезируют окислительной демирнизацией ацетиленов металлов кислородном воздуха в присутствии солей Cu.



Переходные формы углерода

Фуллерены – углеродные материалы со сферической структурой (наподобие футбольного мяча), состоящей из пяти- и шести колец. Известны фуллерены C_{60} , C_{70} , и др.

С практической точки зрения наиболее интересны у фуллеренов, металлофуллеренов ..(фуллеритов) такие уникальные свойства, как электрические, особенно сверхпроводящие, магнитные, оптические, абсорбционные, каталитические, реакционная способность и др. свойства, возможные направления их использования в материаловедении, в качестве композиционных материалов, в медицине, наноэлектронных устройствах, в качестве молекулярных сит, в компьютерной технике, сотовой связи и т.п.



Углеродные волокна (УВ)

УВ – жаростойкие высокопрочные волокнистые материалы, имеющие весьма широкий диапазон применения – от спортивного и музыкального инвентаря до космических спутников, ракет, самолетов, вертолетов и т.д.

УВ изготавливаются (в виде нитей, жгутов, тканей, лент и т.д.) из полиакрилонитрильных (ПАН), гидрацеллюлозных (ГЦВ) волокон, нефтяных и каменноугольных пеков.

Получение УВ из пеков. Сначала из ароматизированных нефтяных дистиллятов (из смолы пиролиза) путем термообработки и двухстадийной атмосферно-вакуумно йперегонки волокнообразующий пек. Затем пропусканием через фильтры при температуре 250-280⁰С.

Для перевода в неплавкое состояние волокно окисляют сначала озоном и затем кислородом. Далее в среде азота проводится карбонизация окисленного азота при температуре 1000⁰ и затем графитация при температуре 2800⁰ С.



Углеродные наноматериалы (УНМ)

Наиболее перспективны следующие направления применения УНМ: в космической технике, медицине, наноэлектронике, катализе, в производстве электропроводящих полимеров и др.

Наиболее эффективен способ получения УНМ каталитическим пиролизом углеводородов (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , $i\text{-C}_5\text{H}_{10}$ и др.) при температурах 550-1000 $^{\circ}\text{C}$. В зависимости от типа катализатора (Fe, Ni, Co и др.), природы сырья и технологических параметров пиролиза получают металлосодержащие УНМ в виде волокон, трубок различной конфигурации (спиралевидных, змеевидных, многослойных и др.)