

УДК 621

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОКСОВАНИЯ



MATHEMATICAL MODELING OF THE COKING PROCESS

Юсубов Фахраддин Вали оглы

доктор технических наук, профессор,
Азербайджанский государственный
университет нефти и промышленности
yusfax@mail.ru

Халилов Самир Панах оглы

магистрант,
Азербайджанский государственный
университет нефти и промышленности
samir.xelilov@socar.az

Аннотация. Постепенное коксование тяжелых нефтепродуктов в неотапливаемых камерах типа 21-10/5 предназначено для производства электродного кокса. В дополнение к коксу установка производит сухой газ, стабильную «головку» сжиженного газа, коксующийся бензин, легкий газойль (компонент топлива для бытовых печей) и тяжелый газойль (компонент топлива для котлов). Получена математическая модель процесса коксования. Оптимальный выходной параметр количество кокса оказался равным $Y = 22,9 \%$. Опыты, проведенные при найденных оптимальных режимных условиях, полностью подтвердили достоверность полученных результатов в промышленных условиях.

Ключевые слова: процесс коксования, планирование эксперимента, модель, оптимальный режим.

Yusubov Fakhraddin Vali oglu

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Azerbaijan State
Oil and Industry University

Khalilov Samir Panah oglu

Undergraduate,
Azerbaijan State
Oil and Industry University

Annotation. Gradual coking of heavy petroleum products in unheated chambers type 21-10/5 is intended for the production of electrode coke. In addition to coke, the plant produces dry gas, a stable «head» of liquefied gas, coking gasoline, light gas oil (a fuel component for domestic stoves) and heavy gas oil (a fuel component for boilers). A mathematical model of the coking process is obtained. The optimal output parameter the amount of coke was equal to $Y = 22,9 \%$. The experiments carried out under the optimal operating conditions found fully confirmed the reliability of the results obtained under industrial conditions.

Keywords: coking process, experiment planning, model, optimal mode.

Процесс коксования тяжелых нефтепродуктов осуществляется в установке постепенного коксования. Процесс постепенного коксования, проводимый в неотапливаемых коксовых камерах при температуре 450–500 °С и давлении 0,6 МПа (6 кг / см²), также можно рассматривать как процесс глубокого термического крекинга. Процесс коксования тяжелых нефтепродуктов технически целесообразен и экономически целесообразен и позволяет углубить переработку нефти. Процесс коксования представляет собой совокупность параллельно-последовательных и последовательно-параллельных реакций, которые протекают в основном по радикальному механизму.

Последовательные реакции являются более сложными, чем параллельные реакции, в которых стабильные соединения получают в результате одностадийного разложения. Начальными реакциями процесса образования кокса являются полимеризация ненасыщенных углеводородов, конденсация ароматических углеводородов с ненасыщенными углеводородами или конденсация только ароматических углеводородов. В результате этих реакций образуются газообразные и жидкие продукты разложения. Более глубокие продукты конденсации получают при последующем продолжении реакций конденсации углеводородов. Конечный продукт – кокс (карбиды) получают после ряда промежуточных соединений.

Процесс образования карбидов как конечную стадию последовательных реакций поликонденсации осуществляется по схеме ароматических углеводородов → кипения при высоких температурах, конденсированных ароматических углеводородов → асфальтенов → карбидов.

Согласно этой схеме, существует генетическая связь между сырьем и асфальтенами и карбидами, полученными из него. В зависимости от первичного сырья, используемого во время коксования (масла, смолы, асфальтены или их смеси) и их

молекулярных структур, получается кокс с конкретными свойствами, соответствующими эффекту генетической связи. Процесс коксования также можно рассматривать как новую, более устойчивую трансформацию органического вещества (сырья), характеризующуюся низкой стоимостью бесплатной энергии. Механизм образования кокса можно представить следующим образом. Твердые частицы углерода – продукты глубокой конденсации (карбоиды) изначально очень малы (несколько микрон). В этот период образуются центры карбонизации. Одновременно с образованием новых центров карбонизации происходит рост карбидов, что приводит к образованию полного коксового пирога в остатке.

Рост зародыша карбонизации является вторым процессом, и это может быть только из-за адгезии твердых частиц. Эта сила носит электрический характер и характеризует взаимодействие молекул. Первоначально полученный коксовый пирог не считается товарным продуктом, так как нормой является то, что содержание летучих компонентов в этих продуктах не должно превышать 8–9 %. Заключительная стадия процесса коксования в циркуляционных камерах называется сушкой или обжигом.

В этом случае жидкий остаток сырья также подвергается коксованию, и получается коксовый пирог с минимальным количеством летучих компонентов и высокой механической прочностью.

Коксование остатков тяжелой нефти в неотапливаемых камерах, коксование сырья, производство газа и продуктов дистилляции и выгрузка кокса из реакторов являются циклическими процессами. Суть технологического процесса заключается в том, чтобы осуществить процесс коксования путем сбора (накопления) тепла сырья, предварительно нагретого до высокой температуры (495–520 °С), путем впрыскивания его в не нагретые реакторы (камеры кокса), изолированные снаружи. Для полного коксования в камеры впрыскивают легкий газойль, нагретый до 515–520 °С.

Из-за того, что тяжелые нефтяные остатки богаты смолами и асфальтенами, существует опасность коксования при такой высокой температуре в самой печи, непосредственно в трубах с паутиной, должно быть отложено. Это достигается за счет сокращения времени пребывания сырья в печи, т.е. путем обеспечения его быстрого движения в реакционной части змеевых трубок печи.

Турбулизатор впрыскивается в нагретое сырье для увеличения скорости потока и уменьшения коксования труб печи. Параметры режима постепенного коксования: давление, температура в коксовых камерах, а также коэффициент рециркуляции, объем, скорость и т.д. Зависят от выхода и качества продуктов. значительно влияет.

В большинстве действующих установок плавного коксования поддерживаются следующие параметры режима:

- избыточное давление над камерой 0,15–0,4 МПа (1,5–4,0 кг / см²);
- температура вторичного сырья на выходе из печи 495 – 520 °С;
- коэффициент циркуляции 1,2–1,8.

Коэффициент рециркуляции – это отношение переработанного сырья, подаваемого в печь, к количеству свежего сырья при данной производительности. Выход продукта может отличаться при работе с одним и тем же сырьем, но с разными коэффициентами рециркуляции. Повышение давления и температуры в системе, а также коэффициент рециркуляции приводят к увеличению содержания газа, бензина, легкого газойля и кокса и уменьшению содержания тяжелого газойля.

Основными качественными показателями сырья для процесса коксования являются: его химический состав (количество масел, смол и асфальтенов), коксование, плотность, фракционный состав, количество серы, солей и механических примесей. Количественные и качественные показатели процесса зависят от этих показателей. При оценке сырья для процесса коксования его способность к коксованию имеет исключительное значение. Коксование рассчитывают по массе (%) твердого остатка, образовавшегося в замазке после нагревания сырья в стандартных условиях по методу Конрадсона.

При исследовании и планировании эксперимента процесса коксования в общем виде уравнение регрессии, полученное на основании опытных данных, описывается следующим образом (разделения ряда Тейлора).

$$y = b_0 + \sum_{j=1}^N b_j \cdot x_j + \sum_{\substack{U,j=1 \\ U \neq j}} b_{U,j} \cdot x_U \cdot x_j + \sum_{j=1}^N b_{jj} \cdot x_j^2 + \dots \quad (1)$$

где b_0 – свободный член уравнения регрессии; b_j – линейный эффект; b_{jj} – квадратный эффект; $b_{U,j}$ – эффектами парного взаимодействия.

В качестве основных факторов, влияющих на количество кокса (%), выбраны следующие показатели: $m(X_1)$ – избыточное давление над камерой; $w(X_2)$ – температура вторичного сырья на выходе из печи; $v(X_3)$ – коэффициент циркуляции. Основные уровни для факторов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные уровни для факторов

обозначение	m	w	v
факторы	X_1	X_2	X_3
верхний уровень +1	0,4	520	1,8
основной уровень 0	0,275	507,5	1,5
нижний уровень -1	0,15	495	1,2

Матрица ортогонального центрально-композиционного плана 2-го порядка для 3-х факторов приведена в таблице 2.

Таблица 2 – Матрица ортогонального центрально-композиционного плана 2-го порядка для 3-х факторов

1 фактор	2 фактор	3 фактор	m	W	v		m	W	v	mW	mv	Wv	mWv						
0,4	520	1,8	x1	x2	x3		x1	x2	x3	x1*x2	x1*x3	x2*x3	x1*x2*x3	x1'=x11-d	x2'=x22-d	x3'=x33-d	Y1	Y ⁿ	
0,275	507,5	1,5	300	520	1,8	1	1	1	1	1	1	1	1	0,2697	0,2697	0,2697	22,6	22,5	
0,15	495	1,2	0,15	520	1,8	2	-1	1	1	-1	-1	1	-1	0,2697	0,2697	0,2697	22,7	25,7	
			0,4	495	1,8	3	1	-1	1	-1	1	-1	-1	0,2697	0,2697	0,2697	22,5	17,1	
			0,15	495	1,8	4	-1	-1	1	1	-1	-1	1	0,2697	0,2697	0,2697	22,8	17,3	
			0,4	520	1,2	5	1	1	-1	1	-1	-1	-1	0,2697	0,2697	0,2697	22,7	18,2	
			0,15	520	1,2	6	-1	1	-1	-1	1	-1	1	0,2697	0,2697	0,2697	22,9	18,4	
			0,4	495	1,2	7	1	-1	-1	-1	-1	1	1	0,2697	0,2697	0,2697	22,2	9,8	
			0,15	495	1,2	8	-1	-1	-1	1	1	1	-1	0,2697	0,2697	0,2697	22,50	10,0	
			0,48616	507,5	1,5	9	1,2154	0	0	0	0	0	0	0,7468972	-0,7303	-0,7303	22,4	17,6	
			0,11769	507,5	1,5	10	-1,215	0	0	0	0	0	0	0,7468972	-0,7303	-0,7303	22,5	17,9	
			0,275	632,01	1,5	11	0	1,2154	0	0	0	0	0	-0,7303	0,7468972	-0,7303	23,1	22,8	
			0,275	388,38	1,5	12	0	-1,215	0	0	0	0	0	-0,7303	0,7468972	-0,7303	22,7	12,7	
			0,275	507,5	2,188	13	0	0	1,2154	0	0	0	0	-0,7303	-0,7303	0,74689716	22,2	22,2	
			0,275	507,5	0,942	14	0	0	-1,215	0	0	0	0	-0,7303	-0,7303	0,74689716	22,3	13,3	
			0,275	507,5	1,5	15	0	0	0	0	0	0	0	-0,7303	-0,7303	-0,7303	22,5	17,7	

Получена математическая модель процесса коксования:

$$Y = 22,567 - 0,093 \cdot X_1 + 0,127 \cdot X_2 - 0,113 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0,309 \cdot X_2^2. \quad (2)$$

Оптимальный выходной параметр количество кокса оказался равным $Y = 22,9\%$. А значения параметров коксования, обеспечивающих оптимальность этого условия, следующие:

$$X_1 = 0,32 \text{ МПа}, X_3 = 506 \text{ }^\circ\text{C}; X_3 = 1,4.$$

Опыты, проведённые при найденных оптимальных режимных условиях, полностью подтвердили достоверность полученных результатов в промышленных условиях.

Коксование зависит от плотности и химической природы нефтяного остатка.

Целесообразно использовать смолу с более высоким содержанием кокса, чтобы увеличить выход кокса из остатков нефтепродуктов, сжигаемых напрямую. Количество

серы зависит от природы первичного масла. Во время процесса коксования большая часть серы накапливается в коксе.

Наиболее технически осуществимым и экономически оправданным способом получения кокса с низким содержанием золы является тщательная очистка сырой нефти от воды и механических примесей и поддержание продукта кокса в хорошем состоянии.

Количество серы в коксе зависит от ее содержания в первичном коксовом сырье. Количество серы в коксе, полученном из низкосернистого сырья, не превышает 1,5 %; 2,0–4,0 % серы в коксе и более 4,0 % серы в коксе из высокосернистого сырья

Количество летучих веществ в коксе свидетельствует о наличии не полностью закоксованных остатков сырья в коксе, количество летучих веществ в коксе зависит от качества сырья, режима коксования и способа его проведения.

Количество летучих веществ при коксовании в неотопливаемых камерах также зависит от того, как долго камеры заполнены коксом. При тех же условиях, когда время заполнения камер коксом увеличивается, количество летучих веществ в коксе уменьшается или наоборот.

Количество летучих веществ, выделяющихся в коксе, полученном во время постепенного коксования, находится в диапазоне 7,0–9,0 % по массе.

В зависимости от размера частиц кокс, полученный в процессе постепенного коксования, делится на фракции, и в соответствии с составом фракции получают следующие сорта кокса:

КТ-Т – размер частиц 0–0,25 мм; КТ-А- размер частиц 8–250 мм; КТ-Q – размер частиц 0–250 мм диапазон.

Литература

1. Робинсон Б. Реконструкция установок замедленного коксования: увеличение мощности и улучшение эксплуатационных показателей / 4-я Конференция и выставка по оборудованию для нефтепереработки и нефтехимии России и стран СНГ. – М., 20–21 апреля 2009.
2. Эйгенсон А.С., Слущкая С.М., Фрязинов В.В. [и др.] Перспективы развития производства и применения нефтяного электродного кокса / Сб. трудов Баш НИИ НП, вып. XIII «Проблемы развития производства электродного кокса». – Уфа, 1975. – С. 7–13.
3. Янко Э.А. Требования к прокаленным нефтяным коксам для производства анодной массы и обожженных анодов / Сб. докладов межотраслевой конференции «Нефтеперерабатывающая и алюминиевая промышленность – развитие сотрудничества, оптимизация связей по поставкам нефтяного кокса». – Красноярск, 27–29 марта, 2001. – С. 33–37.
4. Налимов В.В., Чернова И.А. Статистические методы планирования экстремальных эксперимента. – М. : Наука, 1965. – 350 с.

References

1. Robinson B. Reconstruction of delayed coking plants: increased capacity and improved performance / 4th Conference and Exhibition on Equipment for Oil Refining and Petrochemicals of Russia and the CIS Countries. – M., April 20–21, 2009.
2. Eigenzon A.S., Slutskaya S.M., Fryazinov V.V. [et al.] Prospects for the development of production and use of petroleum electrode coke / Sat Proceedings of Bash Research Institute of NP, vol. XIII «Problems of the development of the production of electrode coke». – Ufa, 1975. – P. 7–13.
3. Yanko E.A. Requirements for calcined petroleum coke for the production of anode paste and calcined anodes / Sat reports of the intersectoral conference «Oil refining and aluminum industry – development of cooperation, optimization of relations for the supply of petroleum coke». – Krasnoyarsk, March 27–29, 2001. – P. 33–37.
4. Nalimov V.V., Chernova I.A. Statistical methods for planning an extremal experiment. – M. : Science, 1965. – 350 p.