



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

255504

(11) B₁

(51) Int. Cl.^A
C 10 B 55/00

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 24 12 80
(21) PV 9554-80
(32)(31)(33) 14 03 80 (WP C 10 B/219656) DD
(89) 153489, DD

(40) Zveřejněno 13 08 87
(45) Vydáno 28.09.88

(75)
Autor vynálezu

SCHMIERS HELMUT dr., FREIBERG,
GÖHLER WOLFGANG dr. dipl. ing., BÖHLEN,
HÄNSEROTH GUNTER dipl. ing., ZWENKAU,
RÖDER HANS dr., BÖHLEN (DD)

(54)

Způsob koksování uhlovodíkové směsi

Řeší se způsob koksování relativně nízkovroucích a nízkomolekulárních uhlovodíkových směsí moderovaným koksováním. Parní a plynné produkty vznikající v reakční zóně koksárenského bubnu se přitom ochlazují v horní zóně koksárenského bubnu a před vstupem do odváděcího potrubí chladicími plochami nebo vstříkáváním vhodných kapalin o 10 až 100 K, výhodně o 20 až 60 K pod teplotu v reakční zóně. V důsledku vzniklého teplotního rozdílu se zvyšuje výťažek koksu, zvyšuje se kvalita koksu a zlepšuje se regulace tepelné bilance koksování.

НАЗВАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ коксования углеводородных смесей по принципу замедленного коксования

Область применения изобретения

Изобретение распространяется на способ коксования относительно низкокипящих углеводородных смесей по принципу замедленного коксования. Способ служит для производства электродного кокса, пригодного помимо прочего в качестве сырья для получения самоспекающихся масс, угольных и графитовых электродов.

Характеристика известных технических решений

Как известно, по способу замедленного коксования исходное сырье подогревается приблизительно до температуры 775 K и после этого попадает в коксовый барабан. Подогрев предпочтительно осуществляется в трубчатой печи, давление которой составляет до 10 МПа, предпочтительно 3 - 4 МПа. На входе в коксовый барабан давление сырья дросселируется до 0,1 - 1 МПа, предпочтительно до 0,3 - 0,5 МПа. В результате сброса давления испаряются одна часть исходного сырья и образовавшиеся продукты расщепления, вследствие чего температура в другой части коксового барабана снижается приблизительно на 60 K по сравнению с температурой на выходе из подогревателя. Зона перепада температуры - это участок длиной 1 - 2 м, перемещающийся вверх с возрастанием заполнения коксового барабана. Образовавшиеся в реакционной зоне пары и газы расщепления дополнительно охлаждают примерно на 10 K в зависимости от условий данной аппаратуры за счет тепловых потерь, вызванных излучением паров и газов на пути их к выходу из коксового барабана. Выходящие из коксового барабана в виде газа и пара продукты реакции подвергаются в реакционной колонне разделению на фракции. Высококипящие дистиллятные фракции, выделяющиеся в нижней части колонны и содержащие еще коксообразующие компоненты, вместе с сырьем подогреваются в трубчатой печи и, таким образом, повторно подвергаются условиям коксования.

Известно применение принципа замедленного коксования для коксования высокоуглеводородных смесей, получаемых при перегонке нефтей и смол как остаточные масла, с целью переработки их в кокс для того, чтобы свободный водород

указанных масел можно было использовать для образования максимального количества легких дистиллятов. Путем коксования выбранных и пригодных остаточных масел по принципу замедленного коксования можно производить кокс, пригодный для получения электродного и углеродного материала. Возрастающая потребность изготовителей электродов в электродном коксе, с одной стороны, привела к дефициту соответствующих остаточных масел, а, с другой стороны — к предложениям, направленным на использование непригодных остаточных масел для изготовления электродного кокса по принципу замедленного коксования после проведения специальной предварительной обработки.

Кроме того, известно, что с целью расширения сырьевых ресурсов производства электродного кокса, в частности для улучшения структуры кокса, во все увеличивающейся мере для коксования применяются относительно низкокипящие углеводородные смеси. Такие смеси могут возникать от процессов первичной переработки (например фракций прямой перегонки сырой нефти, буроугольных смол) или процессов вторичной обработки (например фракций или остатков каталитического и термического крекинга, пиролизных жидкостей, газойлевых фракций процесса замедленного коксования, каменноугольных смол и пеков, свободных от высокомолекулярных соединений).

Эти углеводородные смеси характеризуются тем, что они при применяемой температуре коксования перегоняются больше чем на 50% и имеют конечную температуру кипения предпочтительно 825 К. Коксуемость по Конрадсону, как правило, составляет ниже 10%. На основе этих свойств значительная часть потенциальных коксообразователей не поддается превращению в кокс при общепринятых условиях процесса замедленного коксования путем испарения, а проявляется в дистилляте коксования.

Известные предложения по исключению этого явления имеют ряд недостатков, заключающихся в основном в дополнительном процессе подготовки этих углеводородных смесей до применения их в процессе замедленного коксования и/или в повышенных расходах на оборудование и технологию самого процесса замедленного коксования:

Так, например, известно, что в случае применения относительно низкокипящих углеводородных смесей возможно увеличение выхода кокса путем предварительной термической конденсации с добавкой или без добавки каталитически действующих присадок. Однако, это требует включения в процесс дополнительной технологической ступени.

Далее известно, что в случае применения относительно низкокипящих углеводородных смесей процесс осуществляется с высокой рециркуляцией высококипящих дистиллятов, прибавляемых к исходному сырью с целью получения соответствующего выхода кокса. Это приводит как к значительному сокращению расхода свежего продукта, так и к повышению удельного расхода энергии вследствие повторного нагревания.

Кроме того, известна возможность, в условиях повышенного давления коксового барабана поддерживать на приемлемом уровне количество циркулирующих высококипящих дистиллятов при применении относительно низкокипящих углеводородных смесей с конечной температурой кипения 825 К в установке замедленного коксования.

Известен также и факт, что использование относительно низкокипящих углеводородных смесей вызывает нарушение работы установки замедленного коксования вследствие отложения кокса на стенках соединительных трубопроводов рек-

тификационной колонны и самой колонны. Такое явление, в частности, наблюдается при коксовании пиролизных жидкостей, что делает необходимым включение горячего сепаратора между коксовыми барабанами и колонной, что является дорогостоящим дополнительным мероприятием.

Наконец известно, что в случае применения относительно низкокипящих углеводородных смесей, в частности смесей с повышенным содержанием полициклических ароматических углеводородов и способных к полимеризации соединений, освоение теплового режима коксового барабана затрудняется в результате экзотермического теплового эффекта. Поэтому от стремления к проведению процесса замедленного коксования на таком исходном сырье часто приходится отказаться.

Цель изобретения

Цель изобретения заключается в изменении способа коксования углеводородных смесей по принципу замедленного коксования таким образом, чтобы обеспечивалось устранение вышеупомянутых недостатков, регулирование теплового режима и значительное увеличение выхода высококачественного электродного кокса и компонентов топлива.

Изложение существа изобретения

В основу изобретения положена задача - проводить процесс коксования по принципу замедленного коксования при применении относительно низкокипящих углеводородных смесей так, чтобы внутри коксовых барабанов за один проход подвергнуть коксообразованию почти все потенциальные коксообразователи принимаемой углеводородной смеси.

При проведении систематических испытаний на установке коксования, работающей по принципу замедленного коксования, неожиданно было обнаружено, что эта задача может быть решена тем, что парообразные и газообразные продукты коксования в верхней зоне коксового барабана и перед входом в отводной трубопровод охлаждаются до температуры, лежащей на 10 - 100 К, предпочтительно 20 - 50 К, ниже температуры выхода этих продуктов из реакционной зоны.

Было обнаружено, что с увеличением градиента температуры между выходом дистиллята и реакционной зоной при остальных постоянных параметрах способа (температура в реакционной зоне, давление, скорость расхода) повышается глубина превращения потенциальных коксообразователей и увеличивается выход кокса при снижении количества жидких продуктов коксования. Последнее осуществляется преимущественно за счет уменьшения доли тяжелых компонентов дистиллята коксования, закипающих при температуре выше 673 К.

В дальнейшем было неожиданно обнаружено, что с увеличением температурного градиента наблюдаются улучшение коксовой структуры, повышение механической прочности и плотности (после кальцинирования при температуре 1573 К), а также понижение содержания летучих и пористости.

При известном до сих пор и общепринятом режиме работы коксовых барабанов на установках замедленного коксования следует рассматривать распределение температуры в паровом пространстве над реакционной зоной как однородное в том случае, если тепловые потери настолько малы, что ими можно пренебречь. Парообразные и газообразные продукты коксования выходят из коксового барабана почти с той же температурой, с которой они выходят из реакционной зоны. Состав конденсируемых паров на выходе из коксового барабана и при выходе их из реакционной зоны идентичен. Найденные действия температурного градиента связаны с изменением состава конденсируемых паров на выходе коксового бара-

бана по сравнению с составом их на выходе из реакционной зоны вследствие парциальной конденсации высококипящих компонентов в соответствии с условиями парциального давления. Таким образом, конденсированные доли возвращаются непосредственно в реакционную зону, где они опять принимают участие в превращениях, в то время как состав паров на выходе коксового барабана смещается в сторону более легких компонентов по мере увеличения температурного градиента вследствие теплоотвода паров.

Охлаждение парообразных и газообразных продуктов коксования в верхней зоне коксового барабана до входа их в отводной трубопровод может осуществляться косвенным или прямым охлаждением. Косвенное охлаждение может осуществляться в результате теплообмена на охлаждающих поверхностях, например таким образом, что коксовый барабан удлиняется наставкой, имеющей охлаждающие змеевики. Однако, в основном применение находит прямое охлаждение путем впрыскивания полностью или частично испаряющейся жидкости через сопловый венец, выходные отверстия которого расположены ниже отводного трубопровода для парообразных и газообразных продуктов коксования в коксовом барабане. Желательный температурный градиент достигается видом и количеством впрыскиваемой жидкости. В качестве такой жидкости целесообразным является применение фракции коксового дистиллята или части исходного сырья, подвергаемого процессу коксования.

Из вышесказанного можно сделать вывод, что способ согласно изобретению обладает рядом преимуществ по сравнению с известными способами. Благодаря дефлегмации паров продуктов в верхней части коксового барабана в реакционной зоне, можно достичь более глубокого превращения потенциальных коксообразователей исходного коксового сырья. В целях достижения максимального выхода кокса из данного сырья коксования можно отказаться от необходимого применения рабочего давления, которое превышало бы общепринятые пределы 0,6 - 0,7 МПа, и тем самым избежать удорожания установки. Общепринятую необходимую рециркуляцию долей тяжелых конденсатов коксования можно резко ограничить или же отказаться от нее полностью. Благодаря этому увеличивается производительность установки по сравнению с прежними способами.

Дальнейшим преимуществом способа согласно изобретению является заметное улучшение качества кокса. Кокс получается с уменьшенной пористостью, увеличенной механической прочностью, со сниженным содержанием летучих и улучшенной структурой по сравнению с обычным процессом.

Дальнейшее преимущество касается регулирования теплового баланса коксового барабана благодаря подбору температурного градиента. Это преимущество особенно проявляется при процессе коксования того исходного сырья, коксование которого при известных условиях замедленного коксования протекает с экзотермическим тепловым эффектом. В результате дополнительных реакций расщепления долей паров, которые под воздействием температурного градиента терпят парциальную конденсацию и возвращаются в зону реакции, тепловой эффект сдвигается в эндотермическую область. Величина эндотермичности зависит от коксового сырья, и она может изменяться в широких пределах в зависимости от градиента температуры. Таким образом, способ согласно изобретению позволяет применять такое коксовое сырье, коксованием которого при обычных условиях замедленного коксования трудно управлять из-за экзотермического теплового эффекта реакции коксования.

Дальнейшие преимущества заключаются также в сокращении производственных неполадок. Отложения кокса в соединительном трубопроводе к ректификационной

колонне и в самой колонне практически не наблюдаются. Благодаря этому можно отказаться от применения горячего сепаратора, расположенного согласно предшествующему способу между коксовым барабаном и колонной с целью защиты ректификационной колонны и достичь упрощения оборудования вновь строящихся установок.

Пример осуществления изобретения

Способ согласно изобретению поясняется ниже на примере процесса коксования технической углеводородной смеси с показателями, приведенными в таблице 1, в испытательной установке коксования.

По 25 кг технической углеводородной смеси с показателями по таблице 1 были нагреты до температуры 775 К до 815 К и загружены в коксовый барабан вместимостью 10 литров.

Приведенные ниже параметры процесса поддерживались постоянными при проведении всех испытаний:

температура в зоне реакции (температура внутри коксового барабана)	723 К
давление в коксовом барабане	0,49 МПа
скорость расхода сырья	1,20 кг/час

Отвод тепла и тем самым соответствующий температурный градиент был достигнут путем охлаждения циркулирующим маслом верхней крышки коксового барабана. В таблице 2 приведены выходы отдельных продуктов коксования в зависимости от градиента температуры. В таблице 3 приведены определенные параметры качества кокса.

Оптические испытания структуры кокса показали, что предпосылкой хорошей графитируемости получаемого при низком температурном градиенте кокса преимущественно является глобулярные области анизотропии, в то время как ламинарно направленные области анизотропии относятся к коксу, получаемому при высоком градиенте температуры.

При процессе коксования с низким градиентом температуры менее 20 К наблюдались отложения кокса на верхней крышке и в отводном трубопроводе, механическое удаление которых необходимо было после каждого цикла коксования. Подобные отложения кокса при коксовании с температурным градиентом более 20 К отсутствовали.

Таблица 1

Свойства исходного сырья коксования

Фракционный состав по Энглеру

Начало кипения	521 К
10%-объем. выкипает при	538 К
30%-объем. выкипает при	589 К
50%-объем. выкипает при	637 К
70%-объем. выкипает при	657 К
Содержание асфальта	6,1 %-масс.
Испытание на коксуемость по Конрадсону	3,5 %-масс.

Средняя молекулярная масса 300
 Плотность $\frac{20}{4}$ 0,955 г/см³

Элементарный анализ

Углерод 80,95 %-масс.
 Водород 9,65 %-масс.
 Азот 0,33 %-масс.
 Сера 1,77 %-масс.
 Кислород 7,30 %-масс.

Таблица 2

Результаты процесса коксования при изменении градиента температуры T (температура в зоне реакции 723 К, давление 0,49 МПа)

Выход продуктов	Температурный градиент			T (K)
%-масс.	С	25	45	65
Кокс	12,2	13,8	14,6	18,0
Фракция н.к. - 323 К	3,6	4,0	5,5	6,7
Фракция 323 - 593 К	7,2	7,4	7,7	9,4
Фракция 593 - 693 К	32,4	30,5	29,0	27,6
Фракция 693 - 803 К	22,8	24,0	24,4	22,2
Остаток 803 К	14,4	13,6	10,0	5,6
общее количество жидкого продукта	80,4	79,5	76,6	71,4
Реакционная вода	1,0	1,0	1,0	2,0
Газ и потери	6,4	5,7	7,8	8,6

Таблица 3

Свойства кокса

	T (К)	
	25	65
Зольность (%)	0,6	0,4
Содержание серы	1,4	1,3
Содержание летучих	12,8	9,4
Пористость (%)	41	35
Прочность на сжатие (МПа)	21,56	61,74
Плотность после кальцинирования при 1573 К (плотность гелия)	2,16	2,18

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ коксования углеводородной смеси, компоненты которой являются относительно низкокипящими и низкомолекулярными и которые по фракционному составу под атмосферным давлением при применяемой температуре коксования перегонялись бы более чем на 50% и которые по принципу замедленного коксования имеют конечную температуру кипения преимущественно 825 К, отличающийся тем, что освободившиеся в зоне реакции коксового барабана парообразные и газообразные продукты охлаждаются в верхней зоне коксового барабана и перед входом в отводной трубопровод на 10 - 100 К ниже температуры зоны реакции.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что охлаждение в верхней зоне коксового барабана производится с помощью охлаждающих поверхностей.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что охлаждение в верхней зоне коксового барабана производится впрыскиванием пригодного и определенного количества жидкости, испаряющейся полностью или частично.

АННОТАЦИЯ

Изобретение распространяется на способ коксования относительно низкокипящих и низкомолекулярных углеводородных смесей по принципу замедленного коксования. Образовавшиеся в зоне реакции коксового барабана парообразные и газообразные продукты при этом охлаждаются в верхней зоне коксового барабана и перед входом в отводной трубопровод с помощью охлаждающих поверхностей или впрыскиванием соответствующих жидкостей на 10 - 100 К, преимущественно на 20 - 60 К ниже температуры в реакционной зоне. Вследствие возникновения разницы температур увеличивается выход кокса, повышается качество кокса и улучшается регулировка теплового баланса установки коксования.

Признано изобретением по результатам экспертизы, осуществленной Ведомством по делам изобретений и патентов ГДР.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob koksování uhlovodíkové směsi, jejíž složky jsou relativně nízkovroucí a nízkomolekulární a které mají takové frakční složení, že při teplotě koksování vrou za atmosférického tlaku více než z 50 % a které mají podle principu moderovaného koksování konečnou teplotu varu výhodně 825 K, vyznačující se tím, že se parní a plynné produkty uvolněné v zóně reakce v koksárenském bubnu ochlazují v horní zóně koksárenského bubnu a před vstupem do odváděcího potrubí o 10 až 100 K proti teplotě v zóně reakce.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že ochlazení v horní zóně koksárenského bubnu se provádí chladicími plochami.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se ochlazení v horní zóně koksárenského bubnu provádí vstřikováním užitečného a stanoveného množství kapaliny, která se plně nebo částečně odpařuje.