

На правах рукописи



Косицына Светлана Сергеевна

**ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДА И СВОЙСТВ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ
КОКСОВАНИЯ ОТ СОСТАВА ГУДРОНОВ НЕФТЕЙ ВОСТОЧНЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ РФ**

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский федеральный университет» (СФУ)

- Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент,
Бурюкин Фёдор Анатольевич
- Официальные оппоненты: Глаголева Ольга Федоровна, доктор технических наук, профессор, Акционерное общество «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти», главный специалист Отдела инжиниринга в нефтепереработке
- Копытов Михаил Александрович, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, старший научный сотрудник лаборатории углеводов и высокомолекулярных соединений нефти
- Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводов Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится в 24 сентября 2018 г. в 14⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 003.043.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: г. Томск, пр. Академический, 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (http://www.ipc.tsc.ru/dissovet/dissertacii/Косицына/Диссертация_Косицыной_СС.pdf).

Автореферат разослан _____

Ученый секретарь
диссертационного совета



Е.Ю. Коваленко

Актуальность проблемы

В настоящее время глубина переработки нефти на отечественных НПЗ составляет около 77%, против 87-95% за рубежом, производство мазута в 2 раза превышает потребности. Опыт развития нефтепереработки за рубежом показывает, что решающими факторами повышения ее рентабельности являются углубление переработки и интеграция с процессами нефтехимии и производства материалов. Одно из важных направлений, обеспечивающих решение этой задачи, состоит в развитии и более широком применении процесса замедленного коксования нефтяных остатков. За период 2015-2020 гг. мощности процесса замедленного коксования в России увеличатся вдвое, а к 2040 г. прирост составит 28 млн тонн в год.

Становится очевидной также актуальность проблемы, связанной с намечающимся изменением сырьевой базы отечественной нефтеперерабатывающей промышленности. Программа «Энергетическая стратегия России до 2030 г.» предусматривает приоритетное развитие нефтяной и газовой промышленности на базе нефтей восточных месторождений РФ. С 2009 г. на Ангарском НПЗ дополнительно к нефти западносибирских месторождений уже ведется подкачка нефтей Талаканского и Верхнечонского месторождений Восточной Сибири. В перспективе предусматривается подача также нефтей Ванкорского и Юрубчено-Тохомского месторождений на Ангарский и Ачинский НПЗ. Переход на новое сырье может приводить к ухудшению показателей функционирования НПЗ и качества производимых продуктов.

Проводимые научные исследования процесса замедленного коксования в России ставят основной целью получение нефтяных коксов, соответствующих требованиям электродной промышленности. При этом определению выхода и состава образующихся жидких продуктов, изучению закономерностей изменения этих показателей в зависимости от свойств сырья не уделяется должного внимания. Практически отсутствуют сведения по коксованию тяжелых остатков нефтей месторождений Восточной Сибири и Дальнего Востока. Известные зависимости, установленные для переработки нефтей ряда месторождений США, дают возможность прогнозировать выход продуктов коксования по данным технических показателей сырья, таких как коксуемость, плотность, химический состав. Однако они носят исключительно эмпирический характер и не позволяют надежно прогнозировать показатели процесса переработки нефтей других месторождений.

Цель работы: установление общих закономерностей и выявление особенностей изменения выхода, состава и свойств жидких продуктов замедленного коксования гудронов различных нефтей восточных месторождений РФ.

Поставленная цель включала решение следующих задач:

- изучить состав и свойства нефтей восточных месторождений (Ванкорского, Юрубчено-Тохомского, о. Сахалин) и полученных из них гудронов – сырья для коксования;
- определить влияние технологических параметров процесса замедленного коксования гудронов на выход и состав образующихся жидких и твердых продуктов;
- установить зависимость выхода, состава и свойств жидких продуктов процесса замедленного коксования от показателей состава и свойств гудронов нефтей восточных месторождений;
- разработать варианты интегрирования технологических схем процесса замедленного коксования гудронов в общую схему переработки нефтей на НПЗ топливного профиля.

Основные положения, выносимые на защиту:

- экспериментальные данные по составу и свойствам гудронов и их зависимость от состава нефтей восточных месторождений.
- закономерности изменения выхода, состава и свойств продуктов замедленного коксования гудронов нефтей восточных месторождений в зависимости от состава гудронов и технологических параметров процесса.
- варианты интегрирования технологических схем процесса замедленного коксования гудронов в общую схему нефтепереработки на НПЗ топливного профиля.

Научная новизна работы.

Впервые проведено сравнительное исследование состава и свойств нефтей Ванкорского, Юрубчено-Тохомского месторождений Восточной Сибири и месторождений Сахалина и полученных из них гудронов. Выявлены существенные различия в содержании основных групп углеводородов (УВ) в исследованных нефтях и гудронах.

Установлены закономерности изменения выхода, состава и свойств продуктов замедленного коксования гудронов нефтей восточных месторождений от технологических параметров процесса. Определены технологические условия и материальный баланс процесса с получением максимального выхода светлых топливных фракций оптимального химического состава.

Впервые установлены закономерности изменения фракционного и группового углеводородного состава дистиллятных фракций продуктов замедленного коксования гудронов нефтей восточных месторождений в зависимости от состава сырья. Показано,

что бензины коксования, полученные из гудронов нефтей с повышенным содержанием асфальтенов и смол, характеризуются высоким содержанием изопарафиновых и ароматических УВ. Легкие газойли из гудронов нефти с высоким содержанием парафино-нафтеновых углеводородов (ПНУ) и обедненных смолисто-асфальтеновыми веществами содержат повышенное количество парафинов и нафтенов.

Практическая значимость работы

- определены оптимальные технологические параметры замедленного коксования гудронов нефтей Ванкорского, Юрубчено-Тохомского месторождений, сахалинской товарной нефти для получения максимального выхода дистиллятных фракций с оптимальными для дальнейшей переработки свойствами;
- предложены варианты интегрирования технологических схем процесса замедленного коксования гудронов в общую схему нефтепереработки на НПЗ топливного профиля;
- результаты исследования процесса замедленного коксования гудрона западносибирской нефти использованы при разработке нормативной технической документации для строящейся УЗК на АО «Ачинский нефтеперерабатывающий завод Восточной нефтяной компании»;
- материалы диссертационной работы используются в учебном процессе Института нефти и газа ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»

Личный вклад автора состоит в участии в постановке цели и задач исследования, разработке методик проведения исследований, планировании и выполнении экспериментальных работ, обработке, анализе и обсуждении полученных данных, формулировании выводов, оформлении публикаций.

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечена применением комплекса аттестованных современных методов анализа, воспроизводимостью результатов, полученных на экспериментальных установках разного масштаба, непротиворечивостью полученных экспериментальных данных существующим теоретическим положениям.

Апробация работы. Основные результаты работы и её основные положения докладывались и обсуждались на IX науч. конф. Аналитика Сибири и Дальнего Востока»; международных научно-технических конференциях: «Экологические проблемы нефтедобычи» (2012, 2014 г.г.), «Перспектив Свободный» (2015 г.), всероссийских конференциях «Современные технологии и моделирование процессов переработки углеводородного сырья» (2013 г.), «Новые технологии – нефтегазовому региону» (2015 г.). Работа удостоена звания победителя конкурса научных работ

молодых учёных СФУ «Будущее Сибири: проблемы, прогнозы, перспективные решения» в рамках Международной научной конференции «Восточный вектор: перспективы развития Сибири в XXI веке» (2014 г.) и конкурса работ молодых ученых в рамках международной конференции «Нефть и газ Восточной Сибири-2016».

Публикации. По теме диссертационного исследования опубликовано 4 статьи в журналах из перечня рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ, 7 публикаций в сборниках трудов конференций. Результаты исследований по теме диссертационной работы были включены в отчеты трех научно-исследовательских и инжиниринговых работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, общих выводов и списка литературы. Объем работы составляет 140 листов, работа включает 43 рисунка, 20 таблиц, 1 приложение. Список литературы состоит из 140 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована ее актуальность, сформулированы цели и задачи исследования, основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе рассмотрены вопросы химизма процесса коксования, проведен анализ влияния свойств сырья и технологических параметров на выход и показатели качества продуктов коксования, приводится анализ современного состояния процесса в России и за рубежом, вариантов его технологического оформления.

Коксование нефтяного сырья представляет собой процесс глубокого термического крекинга с образованием углеводородных газов, дистиллятных углеводородных фракций и кокса - продукта одновременно протекающего процесса поликонденсации. Процесс замедленного коксования нефтяных остатков представляет особый интерес с точки зрения увеличения глубины переработки нефти, получения ценного продукта кокса и дополнительного количества дистиллятных фракций. Он позволяет перерабатывать широкий спектр остатков нефтепереработки с низкими эксплуатационными затратами. В ближайшие годы на действующих НПЗ России планируется введение пяти установок замедленного коксования. Обзор литературных источников выявил отсутствие результатов исследований тяжелых остатков нефтей Восточной Сибири и Дальнего Востока и их технологических свойств в процессе замедленного коксования.

Во второй главе охарактеризованы используемые объекты и методы исследования, приведен перечень и краткое описание методик, использованных для характеристики состава и свойств сырья и продуктов коксования.

Для исследования использовали образцы нефтей Ванкорского (В), Юрубчено-Тохомского месторождений (ЮТ), сахалинской нефти (С) и для сравнения образец западносибирской нефти (ЗС), поступающей для переработки на Ачинский и Ангарский НПЗ. При выборе образцов нефтей исходили из данных об объемах разведанных запасов и добычи, а также из существующих и перспективных схемах их транспортировки на действующие НПЗ.

Нефти подвергали вакуумной дистилляции, выделенные фракции гудрона использовали в качестве сырья для замедленного коксования при температурах в диапазоне от 480 до 520 °С и давлении 101 и 210 кПа. Процесс коксования осуществляли на лабораторной установке с объемом камеры коксования 500 см³ и на укрупненной стендовой установке с камерой объемом 5000 см³. Стендовая установка предназначена для проверки результатов, полученных в опытах на лабораторной установке, и наработки продуктов в укрупненном объеме, необходимом для выполнения комплексных исследований их состава и свойств. Схема установки включала непрерывную подачу предварительно нагретого в отдельной секции сырья в камеру коксования, где происходил пиролиз сырья. При этом газообразные и летучие парообразные продукты коксования непрерывно выводились из камеры, поступали в холодильник и далее собирались в газосборнике и приемнике жидких продуктов. Образующийся коксовый продукт накапливался в камере. После окончания опыта и охлаждения камеру вскрывали и извлекали образовавшийся в ней кокс.

В третьей главе представлены результаты изучения состава и свойств нефтей, их фракционированию, выделению гудронов, определению их состава и свойств и данные, полученные в процессе их замедленного коксования.

Свойства нефтей и выделенных из них гудронов представлены в таблице 1.

Зависимость материального баланса процесса коксования от свойств сырья при различных технологических параметрах.

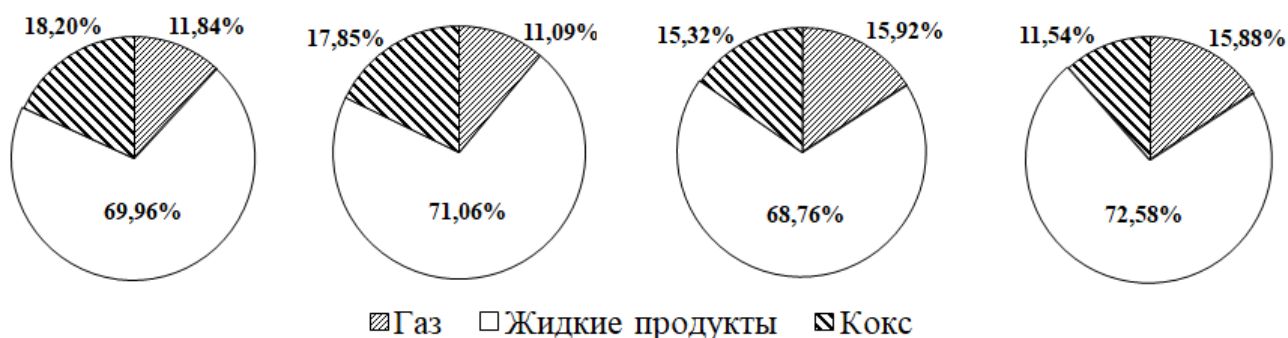
На рис. 1 представлены данные по выходу продуктов замедленного коксования гудронов различных нефтей. Видно, что образованию кокса при замедленном коксовании гудрона способствует повышенное значение содержания смолисто-асфальтовых веществ (САВ), ароматических УВ и показателя коксуемости сырья. С другой стороны, высокое содержание в гудронах ЮТ и В парафино-нафтеновых УВ,

Таблица 1. – Состав и свойства нефтей и полученных из них гудронов.

Показатель	Нефть				Гудрон			
	ЗС	В	ЮТ	С	ЗС	В	ЮТ	С
Плотность при 20 °С, кг/м ³	841,5	896,6	832,0	879,5	1004,8	931,1	896,6	925,7
Выход фракций: н.к. – 180 °С	25,3	12,2	21,7	14,1				
180 – 240 °С	11,1	14,2	16,1	21,5	-	-	-	-
240 – 360 °С	22,3	23,4	21,8	19,4				
360 °С – к.к.	41,3	50,2	40,4	45,0				
Выход фракции > 500 °С, %	-	-	-	-	19,1	21,1	18,2	19,8
Массовая доля серы, % масс.	0,54	0,16	0,20	0,30	1,35	0,27	0,23	0,86
Содержание парафина, % масс.	2,4	1,75	0,78	2,92	1,7	1,2	0,5	2,1
Содержание асфальтенов, % масс.	1,75	0,72	1,79	0,58	3,5	1,9	0,8	1,6
Содержание смол силикагелевых, % масс.	8,2	8,5	6,3	12,7	15,9	23,0	19,1	22,2
Содержание, % об:								
парафинов	43,3	51,1	56,9	37,8	24,6*	31,8*	38,7*	16,1*
нафтенов	33,0	39,7	35,1	30,2	56,0	43,3	41,4	60,1
ароматических УВ**	23,7	9,2	8,0	32,0	13,12	13,54	12,03	24,2
Коксуемость, % масс.	2,26	1,85	0,88	1,94				
Содержание металлов, ppm:								
ванадия	5,1	1,83	0,09	1,61	25,1	6,97	2,53	4,96
никеля	6,1	< 1	< 1	5,83	34,9	5,48	1,88	16,41

* Парафино-нафтеновых углеводородов в сумме;

** УВ – углеводородов.

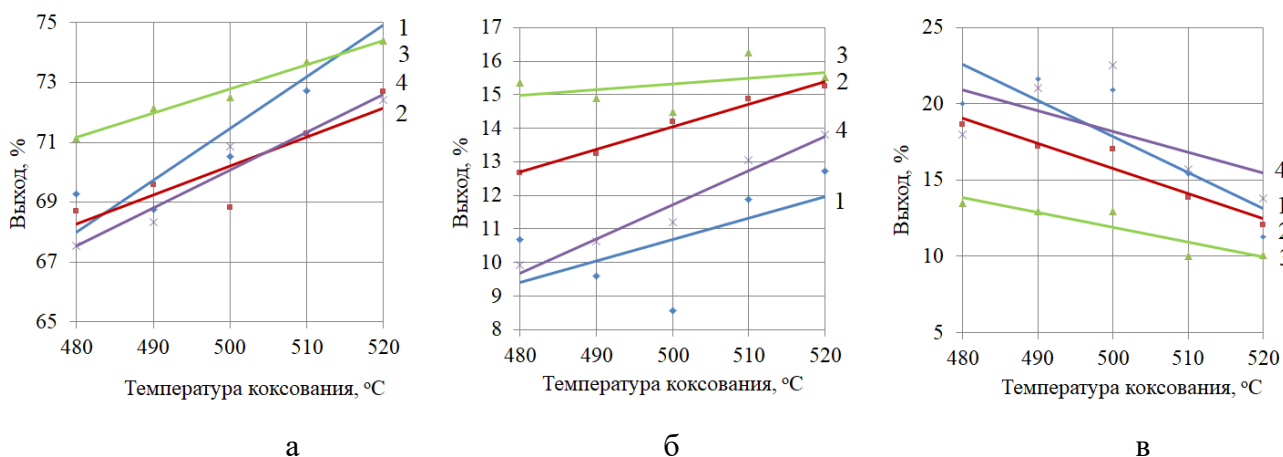


а – гудрон С, б – гудрон ЗС, в – гудрон В, г – гудрон ЮТ.

Рисунок 1. - Выход продуктов коксования гудронов при атмосферном давлении и температуре 500 °С.

которые сравнительно легко подвергаются крекингу, обеспечивает повышенные выходы газов и жидких продуктов. Под действием высоких температур УВ парафинового ряда подвергаются термической деструкции с образованием радикалов, которые затем подвергаются крекингу с образованием олефиновых УВ, газа и дистиллятных фракций. Напротив, высокомолекулярные соединения (смолы, асфальтены, полициклические ароматические соединения) склонны к реакциям уплотнения структуры с образованием преимущественно нефтяного кокса и непредельного газа. Обращает на себя внимание также тот факт, что при коксовании гудрона нефти, содержащей помимо парафино-нафтеновых ароматические УВ и асфальтены, выход жидких продуктов больше, чем в случае коксования сырья, богатого парафинами, но обедненного ароматикой (нефть В).

Зависимости влияния температуры на выход продуктов коксования справедливы для всех образцов исследуемых нефтей и не зависят от группового состава - с увеличением температуры коксования возрастает выход жидких продуктов и газа, а выход нефтяного кокса снижется. Причем градиент увеличения данных показателей при температуре до 490-500 °С составляет в среднем около 1-3 %. При температуре более 500 °С скорость термической деструкции резко возрастает. Эта зависимость прослеживается и при анализе данных о выходе нефтяного кокса. При температурах коксования от 480 до 500 °С выход кокса стабилен, а при температуре выше 500 °С наблюдается его снижение (рис.2).



1 – нефть ЗС, 2 – нефть В, 3 - нефть ЮТ, 4 –нефть С.

Рисунок 2. – Влияние температуры на выход жидких (а), газообразных (б) продуктов и кокса (в) в процессе замедленного коксования гудронов различных нефтей при давлении 101,3 кПа.

Такая зависимость свидетельствует о том, что продукты термической деструкции парафиновых УВ сырья коксования в меньшей степени склонны вступать в реакции поликонденсации. С повышением температуры коксования образовавшиеся в

реакционной массе низкомолекулярные соединения выводятся с дистиллятными фракциями и не образуют высокомолекулярных и ароматических соединений, являющихся предшественниками образования нефтяного кокса.

Повышение давления приводит к устойчивому увеличению выхода газообразных продуктов и нефтяного кокса для всех исследуемых нефтей. Для нефтей, обедненных САВ (ЮТ и З) малый прирост выхода кокса и газа при увеличении давления говорит о том, что увеличение продолжительности их пребывания в реакционной массе не будет способствовать более интенсивному протеканию реакций коксообразования при одновременном увеличении содержания низкомолекулярных продуктов термической деструкции, входящих в состав газа. Это можно объяснить тем, что с увеличением температуры интенсифицируются процессы термокрекинга УВ сырья, что приводит к образованию короткоцепных УВ С1-С5 различного строения. В ходе процесса образовавшиеся предельные УВ удаляются из зоны реакции, в то время как ненасыщенные соединения подвергаются гидрированию (о чем свидетельствует относительно низкое содержание водорода в газах коксования при преобладании газообразных алканов над алкенами) и конденсации, сопровождающейся удлинением углеводородных цепей.

Зависимость химического состава и физико-химических свойств продуктов коксования от состава сырья при различных технологических параметрах

Газ коксования

Изменение типа сырья оказывает влияние на количественный выход газов коксования, при этом его углеводородный состав изменяется не значительно. Для газов коксования тяжелых остатков нефти ЮТ наблюдается преобладание газообразных УВ С1-С3 при пониженном содержании газообразных изомеров С4-С5, а для газов коксования, полученных на основе нефти С наблюдается повышенное содержание газообразных пентанов и амиленов суммарно.

При коксовании гудронов с повышенным содержанием ароматических УВ в газ переходит большее количество серы из сырья в процентном соотношении (нефти С, ЗС), чем для парафинистого гудрона (нефти ЮТ, В), в следствие более глубокой термической деструкцией молекул серосодержащих соединений, сопровождающей процесс коксообразования, что приведет к повышенной нагрузке на установки аминовой очистки.

Повышение температуры и давления способствует повышению выхода газов коксования. Суммарное содержание алканов и газообразных олефинов для групп С2-С4 в газах, кроме амиленов, остается на стабильном уровне, но сопровождается

изомеризацией УВ С4-С5. Для предельных УВ С2-С3 образование изомеров углеродного скелета невозможно, в результате чего их доля в газообразных продуктах коксования снижается на 3-5 %.

В связи с тем, что на предприятиях нефтепереработки малоценный с точки зрения дальнейшей переработки углеводородный газ в основном предлагается выводить в топливную сеть, с целью минимизирования его выхода целесообразно проводить процесс коксования при атмосферном давлении, минимальной приемлемой температуре процесса и без рецикла вторичного сырья.

Кокс

Объем производства и потребления нефтяных коксов в РФ непрерывно растет, однако в основном (80 %) это низкосортный топливный кокс, доля наиболее ценного электродного нефтяного кокса составляет около 20 %. При этом стоимость обоих сортов кокса ниже, чем стоимость котельного топлива. Ограничивающими факторами для применения коксов УЗК в электродной промышленности являются зольность (ухудшает сортность производимого металла), содержание серы (способствует коррозии токоподводящих штырей и газосборных кожухов), структура коксов, истинная плотность и содержание летучих веществ (определяет удельное электросопротивление и реакционную способность анодной массы).

Анализ полученного коксового продукта показал, что его свойства зависят от режима коксования – его конечной температуры, скорости прогрева, длительности процесса. По данным микроструктурных исследований, образцы коксов, полученных из гудронов исследованных нефтей, имели повышенную пористость, диаметр пор составлял от 50 до 350 мкм, размер волокна от 2 до 8 мкм. Согласно ГОСТ 26132, они соответствовали 1-2 по шкале определения микроструктуры.

По данным технического анализа (табл.2), полученные коксы имели низкое содержание летучих веществ, повышенную насыпную плотность, что будет благоприятно влиять на общую прочность анодов. Содержание серы в коксах из нефтей восточных месторождений не превышало 1,1 %, повышенной сернистостью (1,8 % масс.) отличался кокс из западно-сибирской нефти. При коксовании гудронов с частичной рециркуляцией достигнуто существенное уменьшение содержания серы. Так, при коэффициенте рециркуляции 1,2 содержание серы в полученном коксе из гудрона ЗС уменьшилось на 18 % (до 1,4 % масс.). Повышение давления коксования не оказывало существенного влияния на показатели свойств кокса.

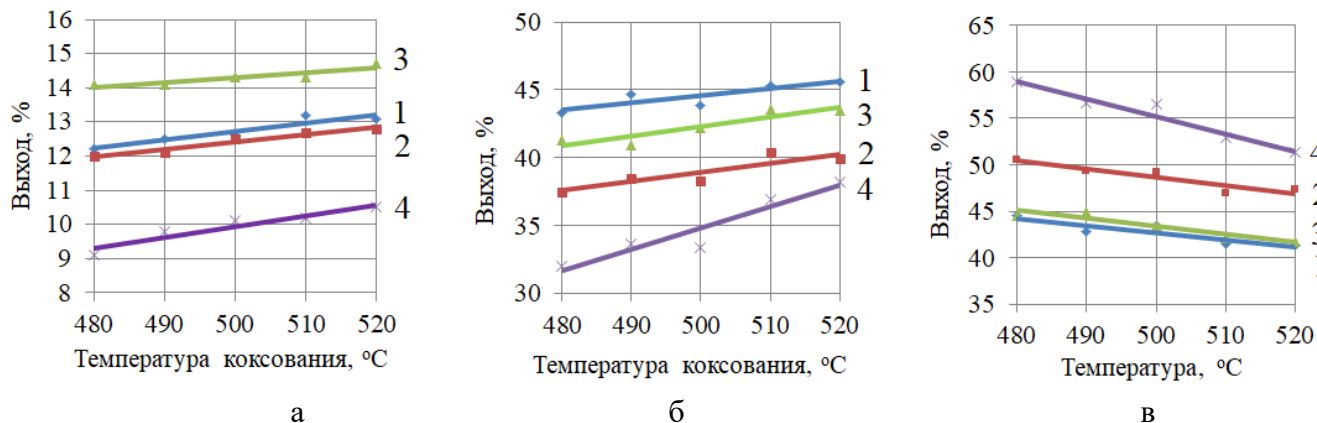
Таблица 2. – Показатели качества полученных образцов сырого нефтяного кокса.

Показатель	Сырье, гудрон нефти				
	ГОСТ 22898	ЗС	В	ЮТ	С
Содержание летучих веществ, %	не более 9,0	4,3	5,3	6,1	3,6
Истинная плотность кокса, г/см ³	-	1,6	1,6	1,5	1,7
Зольность, %	не более 0,6	0,2	0,1	0,1	0,2
Содержание серы, %	не более 1,0	1,8	0,5	0,5	1,1

Согласно ГОСТ 22898, содержание серы в товарном прокаленном электродном коксе регламентируется на уровне не более 1-1,5 %, зольность не более 0,6-0,8 %. Указанным требованиям соответствуют образцы, полученные из гудрона нефтей В, ЮТ, частично С. Образец из гудрона ЗС относится к категории сернистых. Тем не менее, вследствие дефицита на рынке, высокосернистые коксы находят применение.

Жидкие продукты коксования

Фракционный состав. Наибольшее содержание бензиновой фракции наблюдается для вторичных дистиллятов коксования нефти ЮТ, а наименьший – нефти С. Максимальный выход легкого газойля получен в жидких продуктах коксования гудрона из нефти ЗС, а тяжелого газойля - в нефти С (рис. 3).



1 – нефть ЗС, 2 – нефть В, 3 - нефть ЮТ, 4 –нефть С.

Рисунок 3. - Выход бензина (а), легкого (б) и тяжелого (в) газойлей коксования гудронов исследуемых нефтей лабораторной установке.

Выход светлых фракций зависит от количества содержащихся в гудроне УВ легко поддающихся термической деструкции, например парафино-нафтенов, и легкой ароматики, которая при температуре коксования удаляется из зоны реакции с паровой фазой. Например, содержание парафинов и нафтенов в нефти В и полученном из нее гудроне одно из наибольших среди всех образцов (90,8 % в нефти и 31,8 % в гудроне), при этом суммарный выход светлых фракций ее коксования меньше, чем в случае использования гудрона нефти ЗС (рис. 4). Содержание парафиновых и нафтеновых УВ в

нефти ЗС составляет 76,3 %, а в гудроне – 24,6 %, ароматических в нефти - 23,7 % и в гудроне – 56 %, асфальтенов в нефти - 1,75 % и в гудроне - 3,5 %. В нефти В содержание ароматических УВ составляет 9,2 %, в гудроне - 43,3 %, асфальтенов - 0,72 в нефти и 1,9 % в гудроне.

Жидкие продукты коксования, полученные из гудрона нефти С, характеризуются значительно меньшим выходом бензиновой фракции, при этом доля фракции тяжелого газойля максимальна. Такое распределение фракций свидетельствует о наибольшей концентрации в ней коксообразующих компонентов.

Высокий выход светлых фракций в жидких продуктах коксования, полученных из гудрона нефти ЮТ, является следствием ее облегченного углеводородного состава, наличия в гудроне значительного количества УВ, легко поддающихся термической деструкции, например легких парафино-нафтен, а также низкого содержания асфальтенов и смол. Наиболее значительное увеличение содержания бензиновой фракции в жидких продуктах коксования отмечается для нефтей В и ЮТ, содержащих наименьшее количество ароматических УВ и силикагелевых смол.

Повышение давления от 101,3 до 210 кПа не существенно влияет на выход бензиновой фракции. При повышенном давлении отмечается снижение выхода фракции тяжелого газойля в продуктах коксования всех образцов, наиболее значительное для гудронов ЗС и ЮТ, в меньшей степени для гудронов В и С. При повышенном давлении более глубоко проходят реакции термической деструкции компонентов сырья. Продукты термического крекинга с большей молекулярной массой более активно вступают в реакции конденсации и уплотнения структуры с образованием нефтяного кокса. В то же время, УВ сырья коксования, полученного из нефти с облегченным углеводородным составом, подвергаясь термолизу, в большей степени переходят во вторичные дистилляты и не склонны вступать в реакции коксообразования. Данный вывод подтверждается тем фактом, что, при близких значениях выхода фракций гудрона, полученных из исследуемых нефтей, наблюдается значительное различие между показателями коксуемости: 13,2 % для гудрона западносибирской нефти и 24,2 % для гудрона из нефти С.

Введение тяжелого газойля - продукта коксования в состав сырья приводило к небольшому увеличению выхода бензиновой фракции (в среднем на 0,5–1 % масс.) и фракции тяжелого газойля коксования (на 2–4 % масс.), полученных при переработке остатков всех исследуемых образцов нефтей. Наиболее значительно рециркуляция влияет в тех случаях, когда исходное прямогонное сырье было обеднено САВ. Для гудрона нефти

С, коксуюемость которого значительно выше, чем у прочих образцов, частичная рециркуляция мало влияла на выход бензина и тяжелого газойля коксования.

Бензины коксования (н.к. – 18 °С). При использовании метода капиллярной газовой хроматографии в составе каждого из исследуемых образцов бензинов коксования было идентифицировано около 550 углеводородных компонентов. Расчетные значения октановых чисел образцов бензина составило от 60 до 66 ед., средний молекулярный вес – от 110 до 140 а.е.м., соотношение Н/С около 1,9.

В бензинах коксования максимум содержания алканов нормального строения приходится на УВ от гептана до нонана, нафтеновых – на циклопентан и циклогексан с одним или двумя метильными и этильными заместителями, изо-алканов – на изомеры нонана, причем максимум содержания приходится на моно- и ди- замещенные – метил-, диметил- и метилэтилпроизводные. Три- и тетраметил- производные алканов и незамещенные нафтены С5 и С6 представлены в бензинах коксования незначительно. Максимум содержания ароматических УВ приходится на гомологи бензола с двумя или тремя заместителями от С1 до С3 в различном положении. Олефины достаточно широко представлены в бензинах коксования углеводородами от замещенных бутенов до децена нормального строения (рис. 4). Наибольшая доля в составе бензинов коксования приходится на предельные УВ линейного и изо-строения (в среднем 46,5 %) и олефины (от 20 до 40 %). С повышением температуры коксования наблюдается смещение максимума содержания алканов и алкенов в сторону снижения молекулярной массы, в то время как возрастает доля изоалканов С10. Распределение нафтеновых и ароматических УВ существенно не изменяется.

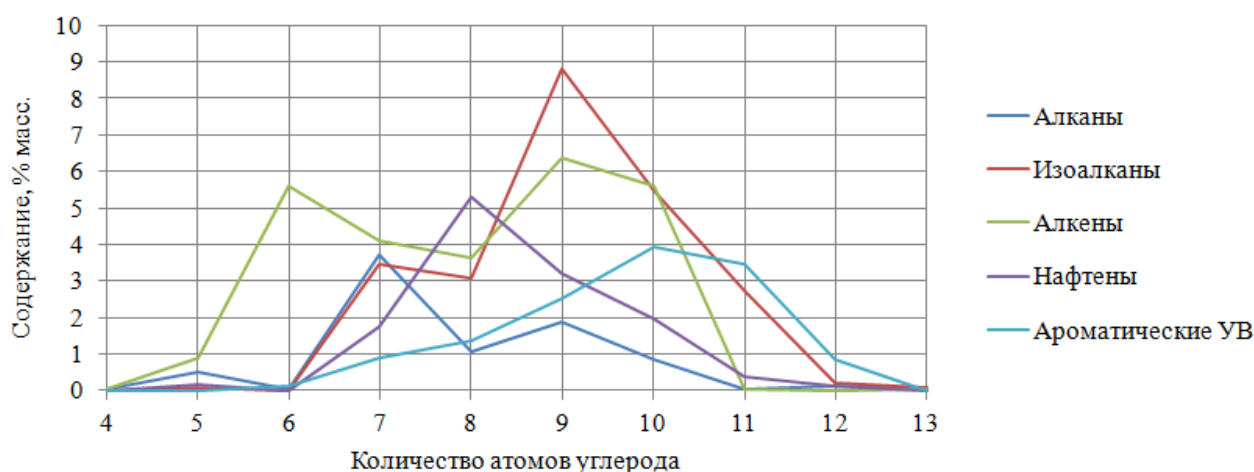


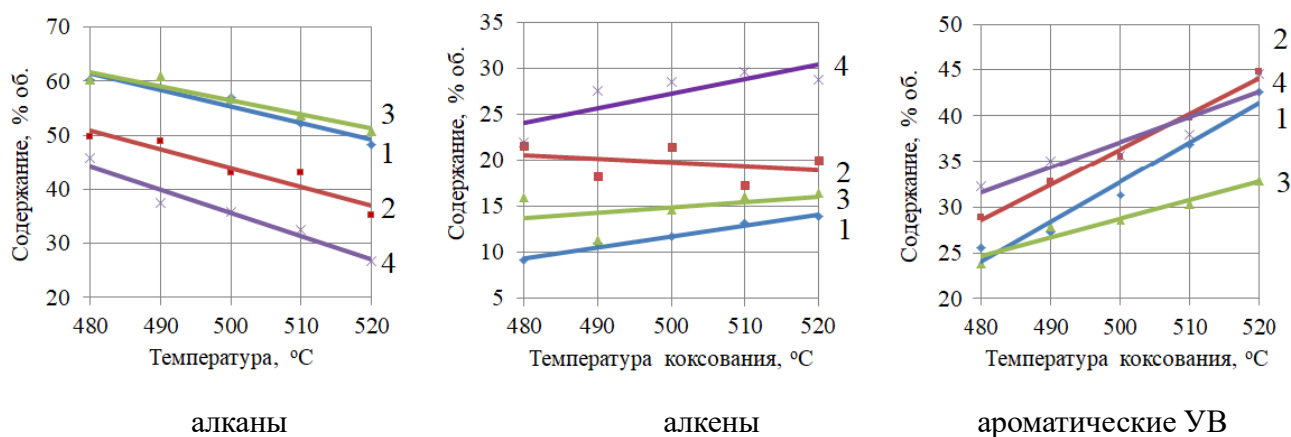
Рисунок 4. – Пример распределения индивидуальных углеводородов по группам в зависимости от количества атомов углерода (сырье – гудрон нефти ЗС, температура коксования 500 °С, давление 101,3 кПа).

Исследование углеводородного состава бензиновых фракций жидких продуктов коксования, показало, что при коксовании при низких температурах в бензиновой фракции над изо-парафинами преобладают предельные УВ нормального строения, в то время как с повышением температуры возрастает содержание изо-компонентов. Повышение давления коксования приводит к увеличению доли алкенов и ароматических УВ при некотором снижении количества алканов нормального строения. При варьировании коэффициента рециркуляции отмечается снижение доли предельных УВ и олефинов и увеличение содержания нафтенов и ароматических УВ в бензинах коксования, однако указанные зависимости имеют невыраженный характер.

Наибольшее количество парафиновых УВ нормального и изо-строения содержится в бензине коксования остатков нефти ЮТ. Напротив, доля полициклических соединений и ароматики в данной бензиновой фракции наименьшая. Бензин коксования, полученный из тяжелых остатков нефти С - высоко ароматизированной, обедненной парафиновыми и нафтеновыми УВ, и богатой предшественниками коксообразования, - характеризуется повышенным содержанием нафтенов и ароматических соединений, а также изоалканов, о чем также свидетельствуют высокие значения плотности нефти и высокий выход фракции гудрона. Нефть С характеризуется также наибольшим значением массовой доли твердых парафинов, молекулы которых, под воздействием высоких температур могли подвергаться крекингу с последующей изомеризацией, циклизацией и пр. Бензиновые фракции жидких продуктов коксования тяжелых остатков нефти В, в сравнении с аналогичной фракцией продуктов коксования, полученных на основе нефти ЗС, характеризуются меньшим содержанием олефинов, и более высоким содержанием парафинов нормального строения и ароматических УВ. Нефть В, как и полученные из нее гудроны, изначально характеризуется высоким содержанием нафтенов и парафинов, и низким содержанием ароматики. Полициклические нафтеновые УВ сырья склонны вступать в реакции конденсации, в том числе с молекулами, содержащими ароматические ядра. Высвобождающийся при этом водород гидрирует продукты термической деструкции и ненасыщенные связи, вследствие чего содержание олефиновых УВ в бензине снижается, а доля парафиновых - растет.

Массовая доля общей серы в бензинах нефтей В и ЮТ составляет не более 10 мг/кг, наиболее сернистым является бензин коксования нефти ЗС (до 400 мг/кг).

Легкий газойль коксования (180-350 °С). Групповой углеводородный состав фракции легкого газойля коксования показан на рис. 5.



алканы

алкены

ароматические УВ

1 – нефть ЗС, 2 – нефть В, 3 – нефть ЮТ, 4 – нефть С

Рисунок 5. - Групповой углеводородный состав легкого газойля коксования гудронов исследуемых нефтей, полученный при атмосферном давлении.

Концентрация насыщенных УВ с увеличением температуры процесса коксования снижается, но увеличивается выход ароматических УВ и содержание олефинов. Значительная часть насыщенных УВ, содержащихся во фракции легкого газойля коксования, представлена замещенными нафтенами, в том числе предшественниками образования первичных смол. Наличие заместителей, конденсированное строение в таких молекулах может затруднять образование пространственно стабилизированных конформаций, под воздействием температуры происходит разрыв связей С-С по радикальному механизму, сопровождающийся внутримолекулярной изомеризацией и образованием непредельных УВ. Ароматические УВ с низкой молекулярной массой, входящие в состав бензиновой фракции, характеризуются высокой термической стабильностью, кроме того при температурах выше 500 °С непредельные - подвергаются реакциям циклизации, образуя полициклические нафтеновые УВ, наличие которых характерно для газойлевых фракций.

Повышение давления также способствует накоплению во фракции легкого газойля ароматических соединений и снижению доли олефинов. Увеличение коэффициента рециркуляции способствовало незначительному увеличению содержания во фракциях легкого газойля коксования ароматических УВ, и снижению парафинов.

Наибольшее количество предельных УВ характерно для легкого газойля, полученного из гудрона нефтей, содержащих небольшие количества асфальтенов и смол, при повышенном содержании парафинов (нефти ЮТ и ЗС). Легкий газойль коксования гудрона нефтей с высокой плотностью, высоким содержанием ароматических компонентов либо богатых смолисто-асфальтеновыми веществами в большей степени содержит углеводородные компоненты с ненасыщенными связями.

Суммарное содержание УВ, имеющих в структуре молекулы ароматические ядра, примерно равно для всех исследованных образцов.

Также, как и для бензинов коксования, благоприятным содержанием серы характеризуется легкий газойль нефтей В и ЮТ (не более 300 мг/кг), для нефти С содержание серы составляет не более 600 мг/кг, для З – около 1500 мг/кг, что указывает на явную зависимость количества серы в продуктах коксования от ее содержания в исходном нефтяном сырье. С точки зрения снижения содержания серы в легком газойле коксования целесообразно использовать наибольший коэффициент рециркуляции, так как снижение в сырье содержания легкой ароматики и увеличение содержания тяжелых ароматических УВ способствует удалению серы за счет образования газа и кокса.

Тяжелый газойль коксования (350 °С – к.к.)

Так как тяжелый газойль коксования, если не подвергается дальнейшей переработке, находит применение в качестве компонента топочных мазутов, основным требованием к нему является низкое содержание общей серы.

Из анализа экспериментальных данных следует, что наибольшая часть органической серы, содержащейся в сырье коксования, переходит во фракцию тяжелого газойля (рис. 6), Так, при коксовании гудрона из нефти С в тяжелый газойль переходило 26 % серы, ЗС - 41,5 %, В – 56 %, ЮТ - 68 %.

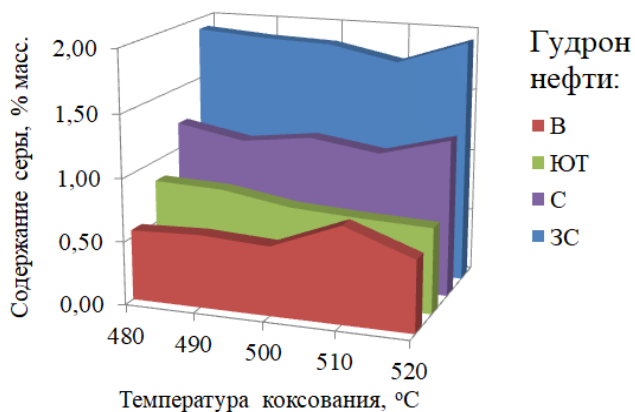


Рисунок 6. – Массовая доля общей серы во фракции тяжелого газойля коксования.

Такое распределение органической серы находится в зависимости от содержания парафинов в исходном сырье. В литературных данных, показано, что чем более парафинистым является сырье, тем большая часть органической серы переходит в нефтяной кокс и тяжелые фракции. Коксообразование в среде первичного сырья, содержащего большее количество парафиновых УВ и нативные асфальтены, происходит быстрее, чем в случае сырья вторичного происхождения, вследствие чего процесс диффузии соединений серы за пределы «коксового пирога» затрудняется, полное восстановление серы до сероводорода идет менее интенсивно, что приводит к ее накоплению в тяжелом газойле и коксе.

Рециркуляция сырья в наименьшей степени способствует снижению содержания серы именно во фракции тяжелого газойля. Это объясняется тем, что вторичное сырье

процесса коксования является более ароматизированным, а чем больше в сырье содержится ароматических УВ, тем большая часть сернистых соединений переходит в дистиллят и газы коксования, а меньшая часть остается в коксе и его предшественнике – тяжелом газойле. Для парафинистого сырья наблюдается обратная зависимость, то есть значительная часть серы переходит из сырья в кокс и, соответственно, тяжелый газойль, а меньшая - в жидкие и газообразные продукты коксования.

Четвертая глава содержит рекомендации по выбору оптимальной технологии переработки дистиллятных продуктов коксования исследуемых нефтей Восточной Сибири и Дальнего Востока. Выполнен анализ типичных схем переработки вакуумных остатков с использованием процесса замедленного коксования, реализуемых на НПЗ и проведено сопоставление их материальных балансов (исходя из объема переработки нефти 7400 тыс. тонн в год). Рассматривались следующие наиболее распространенные варианты переработки:

Вариант А: Вакуумная разгонка мазута, замедленное коксование гудрона, гидроочистка газойлей замедленного коксования совместно с прямогонными нефтяными фракциями.

Вариант Б: Обессеривание мазута, вакуумная разгонка, замедленное коксование гудрона, каталитический крекинг легкого и тяжелого газойлей коксования совместно с вакуумным газойлем установки вакуумной перегонки мазута.

Вариант В: Вакуумная разгонка мазута, замедленное коксование гудрона, мягкий гидрокрекинг тяжелого газойля коксования совместно с вакуумным газойлем установки вакуумной перегонки мазута.

Расчетные данные показывают (табл.3), что за счет высокого содержания мазута на нефть интегрирование установки замедленного коксования в технологическую схему НПЗ, наибольший прирост по выпуску топлива возможно достичь при переработке ванкорской нефти.

Вариант А является наименее эффективным для всех исследуемых нефтей. Вариант Б является наиболее эффективным, если на предприятии стоит задача увеличения выпуска автобензинов. Тем не менее, из-за большого выхода непредельных газов выработка дизельного топлива предприятием при реализации такого варианта снизится. С учетом того факта, что предприятие топливного профиля обычно не имеет в своем составе газофракционирующей установки для непредельных газов, установки алкилирования или других нефтехимических процессов (пиролиз), образующийся газ может быть направлен в топливную сеть предприятия, что экономически крайне невыгодно.

Таблица 3. – Рассчитанные значения дополнительного количества светлых топливных фракций, которые могут быть получены при различных схемах переработки вакуумных остатков с использованием процесса замедленного коксования, реализуемых на НПЗ топливного профиля.

Сырье, гудрон нефти	Вариант переработки	Доп. количество светлых фракций:			
		тыс. тонн в год	% масс.		
			бензина	керосина + ДТ	всего
ЗС	А	2279,8	4,52	30,17	34,69
	Б	3236,0	19,75	23,23	42,99
	В	2514,2	5,93	31,01	36,94
В	А	2649,3	6,19	35,93	42,12
	Б	3613,6	24,16	25,65	49,81
	В	2945,3	7,18	37,54	44,72
ЮТ	А	2174,6	4,61	28,68	33,29
	Б	3189,5	19,58	22,68	42,26
	В	2489,6	5,84	30,52	36,36
С	А	2032,5	4,58	28,99	33,57
	Б	3133,4	21,84	21,95	43,80
	В	2690,6	6,44	33,65	40,09

С этой точки зрения наиболее рациональным способом переработки продуктов коксования на НПЗ топливного профиля представляется процесс гидрокрекинга (вариант В). Совмещение УЗК и мягкого гидрокрекинга позволит получить, для рассматриваемых нефтей от 37 % до 45 % светлых топливных фракций ежегодно.

Для нефтей ЮТ, В, С, содержащих малое количество серы, тяжелый газойль коксования предлагается направлять на установку гидрокрекинга, бензин и легкий газойль могут подкачиваться в соотношении не более 1:5 к прямогонной дизельной фракции и направляться на установку гидроочистки/гидродепарафинизации дизельного топлива.

Расчеты также показывают, что материальный баланс переработки гудронов юрубчено-тохомской и западносибирской нефтей по предложенной схеме позволяет перерабатывать их совместно. С учетом того факта, что содержание серы в нефти ЮТ в среднем в 2 раза ниже, чем в продуктах коксования гудрона западносибирской, можно сделать вывод о том, что такой вариант сырьевых потоков позволит снизить нагрузку на установки гидрооблагораживания даже в случае отсутствия в схеме НПЗ процесса гидрокрекинга.

Результаты расчетов использовались при проведении инжиниринговых работ в АНПЗ при разработке нормативной технической документации для строящейся УЗК.

Выводы:

1. Впервые получены сравнительные данные по составу и показателям замедленного коксования гудронов нефтей различных восточных месторождений и западно-сибирской нефти. Установлена различная температурная зависимость выходов продуктов для различных гудронов. Для всех гудронов повышение температуры от 480 до 520 °С приводит к увеличению выхода жидких продуктов и уменьшению выхода кокса. При температуре 500 °С наиболее высокий выход жидких продуктов (72 %) при минимальном выходе кокса (13 %) достигается для гудрона высокопарафинистой юрубчено-тохомской нефти. Максимальное количество кокса (16-21 %) получено при коксовании гудронов из сахалинской и западно-сибирской нефтей, отличающихся наиболее высокой ароматичностью и низким содержанием парафино-нафтеновых углеводородов.

2. Установлено, что бензины и легкие газойли коксования гудрона нефтей, насыщенных коксообразующими компонентами (сахалинская нефть) характеризуются меньшим содержанием олефиновых УВ (не более 34 % масс), и большим – изопарафинов (в среднем 19,7 % масс.), ароматических (10,0 % масс) и нафтеновых УВ (20,1 % масс.). В составе светлых дистиллятных фракций коксования гудронов нефти с облегченным углеводородным составом (юрубчено-тохомская нефть) содержание алканов и непредельных углеводородов максимально (до 33 % масс и до 42 % масс. соответственно).

3. Наиболее значительный прирост содержания бензиновой фракции в жидких продуктах коксования при повышении температуры и давления коксования характерен для гудронов, содержащих наименьшее количество ароматических углеводородов и смол (ванкорская и юрубчено-тохомская нефть). Для сырья, обедненного ароматикой, добавка рецикла (тяжелого газойля коксования) позволила обеспечить прирост по выходу бензиновой фракции.

4. Обоснованы оптимальные условия процесса замедленного коксования гудронов нефтей восточных месторождений для получения максимального количества светлых топливных фракций с наименьшим содержанием олефиновых УВ и максимальным содержанием изопарафинов и нафтенов: температура коксования 500-510 °С, атмосферное давление, рециркуляция тяжелого газойля коксования в количестве не более 20 % масс. от первичного сырья.

5. По полученным экспериментальным данным по выходам продуктов и материальному балансу процесса замедленного коксования выполнен анализ возможных схем интегрирования установки замедленного коксования в схемы

переработки нефтей на НПЗ топливного профиля. Обоснован оптимальный вариант, включающий сочетание УЗК с процессом гидрокрекинга тяжелого газойля коксования, позволяющий при переработке ванкорской нефти дополнительно получать 37,5 % масс светлых фракций, сахалинской – 33,6 % и юрубчено-тохомской – 30,5 %.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Прошкин С.Е. Проектные и технические решения при строительстве установки замедленного коксования / С.Е. Прошкин, Д.А. Мельчаков, И.С. Грайворонский, С.С. Косицына, В.П. Твердохлебов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. - 2012. - № 7. - С. 53-56.
2. Грайворонский И.С. Улучшение качества нефтяного кокса / И.С. Грайворонский, А.П. Кинзуль, Ф.А. Бурюкин, Д.А. Мельчаков, В.П. Твердохлебов, М.А. Степанова, С.С. Косицына // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. - 2013. - № 10. - С. 13-17.
3. Прошкин С.Е. Комплексное исследование жидких продуктов коксования тяжелых нефтяных остатков ОАО «АНПЗ ВНК» / С.Е. Прошкин, С.С. Косицына, И.С. Грайворонский, Ф.А. Бурюкин // Журнал Сибирского федерального университета. – 2014. – Т. 7. - № 1. – С. 112-121.
4. Косицына С.С. Коксование гудронов с различным составом и свойствами / С.С. Косицына, Ф.А. Бурюкин, А.О. Буза, Д.А. Мельчаков // Фундаментальные исследования. – 2016. - № 6-2. – С. 288-293.
5. Косицына С.С. Исследование углеводородного состава бензиновой фракции жидких продуктов коксования тяжелых нефтяных остатков ОАО «АНПЗ ВНК» / С.С. Косицына, Ф.А. Бурюкин., А.П. Кинзуль, Д.А. Мельчаков, В.П. Твердохлебов // Материалы Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 75-летию со дня рождения заслуженного деятеля науки РФ, профессора А.В. Кравцова. –2013. - Томск. – С. 91-93.
6. Ваганов Р.А. Влияние технологических параметров на производство малосернистого нефтяного кокса / Р.А. Ваганов, Ф.А. Бурюкин, С.С. Косицына // Сборник докладов научно-практической конференции «Экологические проблемы нефтедобычи – 2014. – Уфа. – С. 103-105.
7. Косицына С.С. Сравнительная характеристика углеводородного состава жидких продуктов коксования восточносибирских нефтей / С.С. Косицына // Сборник материалов Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых

«Перспектив Свободный-2015». Секция «Нефть и газ. Топливообеспечение и горюче-смазочные материалы». – Красноярск. - 2015. – С. 27-29.

8. Косицына С.С. Экспериментальные исследования процесса коксования тяжелых остатков нефти Восточной Сибири и Дальнего Востока / С.С. Косицына // Материалы Всероссийской с международным участием научно-практической конференции. «Новые технологии – нефтегазовому региону». – Тюмень - 2015. - Т. 4 – С. 29-32.