

ПРОБЛЕМА И ПЕРСПЕКТИВА ПЕРЕРАБОТКИ ГАЗОВ КОКСОВАНИЯ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

УДК665.6–403

Н.К. Кондрашева, д. т. н., проф., ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет» (Санкт-Петербург, РФ), natalia_kondrasheva@mail.ru

В.А. Рудко, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет», rva1993@mail.ru

Замедленное коксование – развивающийся процесс нефтепереработки, мощности которого по перерабатываемому сырью на начало 2017 г. достигли 15,8 млн т/год. Получаемый в процессе замедленного коксования побочный продукт – углеводородный коксовый газ в большинстве случаев не находит квалификационного применения и сжигается на факеле. В данной работе проведены исследования состава углеводородного газа процесса коксования, полученного из различных видов сырья – гудрона и асфальта деасфальтизации этого гудрона, полученных из смеси западносибирских нефтей. Оценивалось влияние на углеводородный состав давления процесса коксования в интервале, наиболее характерном для процесса замедленного коксования, – от 0,15 до 0,35 МПа. Газ отбирали при температуре 340–370 °С, температура коксования составляла 500 °С. Выход углеводородных газов составил 13,47–16,26 % при коксовании гудрона, а при коксовании асфальта – от 15,00 до 16,27 %. Существенная часть в составе газов коксования представлена олефинами. При этом из них пропилен в газах коксования асфальта содержится 9,35–10,83 %, а для газов коксования гудрона – 7,22–9,36 %. Сумма бутенов в газах коксования гудрона при давлении коксования более 0,25 МПа превышает аналогичный показатель для газов коксования асфальта и достигает 7,42–7,88 %. Высокое содержание сероводорода в газах коксования, полученных из гудрона и асфальта, – соответственно, 10,29–10,89 % и 13,33–15,33 %, – требует их предварительной очистки перед дальнейшей переработкой. Решением проблемы, связанной с аминовой очисткой газов коксования, протекающей при относительно высоком давлении 2–7 МПа по сравнению с процессом коксования, может служить монтаж водокольцевого компрессора среднего давления. Далее потенциально ценные компоненты – олефины – могут быть извлечены, а оставшийся коксовый газ – использован в качестве газообразного топлива для печей коксования.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ГАЗЫ КОКСОВАНИЯ, ЗАМЕДЛЕННОЕ КОКСОВАНИЕ, ГАЗОПЕРЕРАБОТКА, УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ, ОЛЕФИНЫ, КОМПРИМИРОВАНИЕ.

Замедленное коксование на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) России – бурно развивающийся процесс (на сегодняшний день 12 установками оснащены 10 предприятий отрасли). Причиной тому служит гибкость процесса с точки зрения переработки (утилизации) практически любых видов тяжелых нефтяных остатков, что, в свою очередь, повышает глубину переработки нефтяного сырья до 95 % [1].

Целевым назначением процесса замедленного коксования в России является получение углеродистой продукции специального назначения – нефтяного кокса, используемого в химической тех-

нологии и металлургии в качестве восстановителя [2]. Кроме кокса в процессе коксования получают углеводородный газ, бензин, легкий и тяжелый газойли. Бензиновую фракцию и легкий газойль обычно подвергают гидроочистке с получением компонентов товарных бензинов и дизельных топлив, а тяжелый газойль используют как компонент судового топлива. Углеводородные газы коксования во многих случаях не находят квалифицированного применения и сжигаются на факеле.

Несмотря на то что данная проблема широко не освещена в научно-технической литературе, исследования по совершенство-

ванию технологии переработки и рационального применения газов коксования проводят как отечественные, так и зарубежные ученые.

Ван Вейчи и др. [3] предлагают перерабатывать газы коксования с выделением жидких углеводородов на установке каталитического крекинга. При выборе данной технологии выход сухого газа возрастает с 3,54 до 4,62 %, а выход жидких углеводородов – с 16,20 до 16,67 %.

В работе А.Ф. Вильданова и др. [4] представлена малоотходная комплексная схема очистки газов коксования от сернистых соединений, состоящая из блоков

Kondrasheva N.K., PhD, professor, State Educational University of Higher Education «Saint Petersburg Mining University» (Saint Petersburg, RF), natalia_kondrasheva@mail.ru

Rudko V.A., State Educational University of Higher Education «Saint Petersburg Mining University», rva1993@mail.ru

Problem and perspective of processing of coking gases of heavy petroleum feedstock

Delayed coking is an evolving refining process, whose capacities for processed raw materials reached 15.8 million tons per year as of the beginning of 2017. Resulting in the delayed coking process, the coke by-product hydrocarbon gas in most cases finding qualification application and is flared. In this paper, studies were made of the composition of the hydrocarbon gas of the coking process obtained from various types of tar and asphalt raw materials of the deasphalting process of this tar obtained from a mixture of West Siberian oils. Evaluated the effect on the hydrocarbon composition of the coking process pressure in the range of most typical delayed coking process from 0.15 to 0.35 MPa. The gas was taken at a temperature of 340–370 °C, and the coking temperature was 500 °C. The yield of hydrocarbon gases was from 13.47 to 16.26 % in the coking of tar, and when coking asphalt from 15.00 to 16.27 %. A significant part of the coking gases is represented by olefins, the content of which totals 16.23–18.27 % for tar coking gases and 16.29–21.45 % for coking gases of asphalt. At the same time, of them, propylene in coking gases of asphalt contains 9.35–10.83 %, and for coking gases of tar is 7.22–9.36 %. The amount of butenes in the coking gases of tar at higher coking pressures above 0.25 MPa becomes higher than in coking gases of asphalt, and reaches values of 7.42–7.88 %. The high content of hydrogen sulphide in coking gases obtained from tar and asphalt, respectively 10.29–10.89 % and 13.33–15.33 %, requires their preliminary cleaning before further processing. Solution to the problem associated with the cleaning amine coker gas flowing at a relatively high pressure of 2 to 7 MPa, compared to the coking process may be a liquid-ring mounting medium pressure compressor. Further potentially valuable components of olefins can be recovered, and the remaining coke oven gas is used as a gaseous fuel for coking ovens.

KEY WORDS: COKING GASES, DELAYED COKING, GAS PROCESSING, HYDROCARBON COMPOSITION, OLEFINS, COMPRESSION.

Таблица 1. Сырье и параметры процесса получения газов коксования

Параметры коксования	Образцы газов коксования					
	1	2	3	4	5	6
Сырье	Гудрон	Гудрон	Гудрон	Асфальт	Асфальт	Асфальт
Температура, °C	500	500	500	500	500	500
Давление, МПа	0,15	0,25	0,35	0,15	0,25	0,35
Выход газа, %	13,47	15,40	16,26	15,00	15,27	16,27

щелочного гидролиза карбонил-сульфида, щелочно-каталитической очистки сжиженных углеводородных газов от меркаптанов с использованием гомогенного катализатора ИВКАЗ, блока «Серокс» для очистки сернисто-щелочных стоков от сульфида натрия и серноокислотной нейтрализации сернисто-щелочных стоков.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе были исследованы углеводородные газы, полученные в лабораторном кубе в процессе коксования гудрона и асфальта его деасфальтизации из смеси западносибирских нефтей при различных параметрах технологического режима (табл. 1).

Всего было проанализировано шесть образцов коксовых газов: три из гудрона и три из асфальта. Давление коксования для каждого из взятых видов сырья поддерживали в интервале 0,15–0,35 МПа с шагом 0,10 МПа, так как большинство отечественных установок, функционирующих еще с 1980-х гг., эксплуатируются при давлении около 0,35 МПа, а тенденция зарубежных компаний для данного процесса (например, Foster Weller) – это снижение давления до 0,15 МПа.

Исследования проводили на лабораторном газовом хроматографе ЛХМ-80, предназначенном для анализа органических и неорганических газообразных и жидких соединений методом

газовой хроматографии. Газ-носитель – Не.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коксование проводили в лабораторном кубе периодического действия при нагреве сырья до 500 °C. Отбор газа осуществлялся после выхода на постоянный режим процесса образования газообразных продуктов: при ~370 °C для гудрона и ~340 °C для асфальта. В табл. 2 приведены результаты хроматографического анализа газов коксования гудрона (1–3) и асфальта (4–6).

Давление нагнетали посредством образования в кубе коксования при нагреве сырья газообразных продуктов, и после достижения заданного значения

Таблица 2. Результаты хроматографического анализа газов коксования, % масс.

Компонентный состав	Образцы газов коксования					
	1	2	3	4	5	6
Водород	0,62	0,61	0,61	0,71	0,70	0,78
Сероводород	14,20	13,33	15,33	10,89	10,82	10,29
Метан	18,56	15,64	16,65	17,62	19,62	21,01
Этан	14,56	15,97	15,05	16,32	16,05	16,89
Этилен	1,13	2,04	1,59	1,80	1,87	1,31
Пропан	15,65	16,09	16,46	12,79	13,91	17,05
Пропилен	9,36	8,35	7,22	10,83	10,56	9,35
Н-бутан	5,75	7,08	6,97	5,39	6,63	7,05
Изобутан	1,69	2,06	2,17	2,08	2,02	1,99
Сумма бутенов	7,68	7,88	7,42	8,82	7,57	6,03
Сумма C ₅ -C ₆	10,80	10,95	10,52	12,75	10,07	8,25

сравливали и регулировали скорость отвода газожидкостных продуктов таким образом, чтобы значение давления оставалось постоянным в течение всего процесса.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Выход углеводородных газов в процессе коксования в лабораторном кубе возрастает с повышением давления процесса, что соответствует литературным и промышленным данным. Выход газов составляет 13,47–16,26 % при коксовании гудрона и достигает значений в интервале 15,0–16,27 % при коксовании асфальта (рис. 1).

Рациональным способом переработки полученных в данном исследовании газов коксования является первоначальное выделение суммы углеводородов C₅-C₆, которые содержатся в газах коксования гудрона от 10,52 до 10,95 %, а в газах коксования асфальта – 8,25–12,75 %. На НПЗ выделение суммы углеводородов C₅-C₆ производят в абсорбционной колонне, в качестве абсорбента обычно используют легкий газойль замедленного коксования, что позволяет не только «осушить» газ, но и вовлечь жидкие углеводороды в сырьевые ресурсы для последующего приготовления среднетемпературных видов топлив.

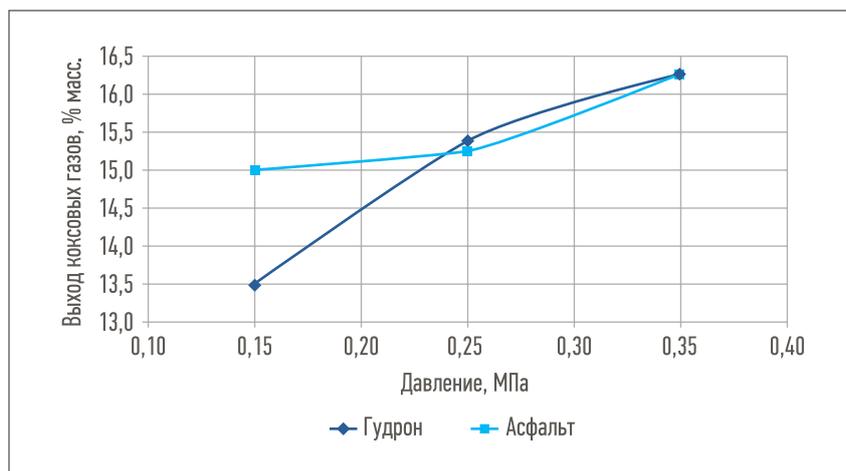


Рис. 1. Влияние давления коксования на выход углеводородных газов

Существенная часть в составе газов коксования представлена олефинами (рис. 2), содержание которых суммарно составляет 16,23–18,27 % для газов коксования гудрона и 16,29–21,45 % для газов коксования асфальта. Выход пропилена выше для газов коксования асфальта при равном давлении процесса и составляет 9,35–10,83 % против 7,22–9,36 % для газов коксования гудрона. При повышении давления более 0,25 МПа содержание суммы бутенов становится выше в газах коксования гудрона по сравнению с газообразными продуктами переработки асфальта и достигает значений 7,42–7,88 %.

Олефины широко используют в нефтехимической промышленности и органическом синтезе, при этом для их получения применяют специальный процесс – высокотемпературный пиролиз природного газа. Так, например, пропилен применяют для получения изопропилового спирта и ацетона, для синтеза альдегидов, полипропилена, пластмасс, каучуков, моющих средств и растворителей. Бутены используют для синтеза бутадиена, бутанола, изооктана и полиизобутилена.

После выделения олефинов в ходе промышленного процесса коксования гудрона и асфальта из смеси западносибирских нефтей

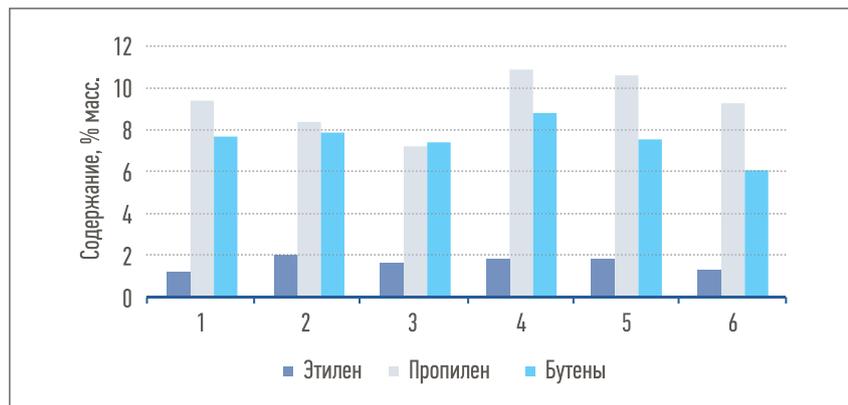


Рис. 2. Распределение олефинов в газах коксования в зависимости от давления и сырья процесса:

гудрон: 1 – 0,15 МПа; 2 – 0,25 МПа; 3 – 0,35 МПа;

асфальт: 4 – 0,15 МПа; 5 – 0,25 МПа; 6 – 0,35 МПа

полученные коксовые газы при давлении 0,15–0,35 МПа можно использовать как газообразное топливо для печей при предварительной сероочистке для предотвращения коррозии оборудования и снижения выбросов SO_x в атмосферу. Так, в газах коксования гудрона, полученных при различном давлении, содержится сероводорода 10,29–10,89 %, а в газах коксования асфальта – 13,33–15,33 %.

Одной из проблем при реализации процесса переработки газов коксования является их низкое давление, 0,15–0,35 МПа, в то время как для применения наибо-

лее распространенного способа очистки аминами от кислых газов (H_2S и CO_2) на НПЗ и в химических производствах необходимо создать давление в сырьевом потоке 2–7 МПа [5].

Второй проблемой является вероятный унос частиц коксовой пыли из реактора коксования в ректификационную колонну, а после и в газовую фазу. Накопление данных частиц в местах потери гидравлического сопротивления способствует закоксовыванию данного участка трубопровода. Кроме того, при сжигании частички кокса могут затруднить

распыл газообразного топлива форсунками.

Решением данных проблем на НПЗ может стать монтаж водокольцевого компрессора [6] среднего давления (1,2–10,0 МПа), устанавливаемого после абсорбционной колонны, в которую поступают газы коксования. Отличительной особенностью данного типа нагнетающего устройства является наличие вращающегося кольца жидкости (воды). Через образуемое серповидное пространство между жидкостью и ступицей эксцентрично расположенного колеса пропускаются газы, при этом частички кокса сорбируются водой, а сами газы компримируются.

ВЫВОДЫ

В процессе замедленного коксования тяжелых нефтяных остатков – гудрона и асфальта из смеси западносибирских нефтей при давлении 0,15–0,35 МПа были получены образцы углеводородных газов, содержащие углеводороды C_5 – C_6 в количестве 8,25–12,75 %, сероводород – 10,29–15,33 %, олефины – 16,23–21,45 %. Предложен возможный вариант переработки и использования данных углеводородных газов. ■

ЛИТЕРАТУРА

1. Валявин Г.Г., Запорин В.П., Сухов С.В. и др. Перспективы развития процесса замедленного коксования в РФ и нетрадиционное направление использования нефтяного кокса // Мир нефтепродуктов. 2011. № 6. С. 22–24.
2. Тихонов А.А., Хайрудинов И.Р., Ягудин М.Н., Теляшев Э.Г. Состояние проблемы аппаратного оформления установок замедленного коксования // Мир нефтепродуктов. 2011. № 3. С. 28–31.
3. Weici W., Xiaoguang L., Fei G. Recovery Liquid Hydrocarbon from Delayed Coking Gas in Catalytic Cracking Unit [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2009, Vol. 2, P. 009.
4. Вильданов А.Ф., Коробов Ф.А., Комлева Т.И. и др. Очистка газов установок замедленного коксования от сернистых соединений // Oil & Gas Technologies. 2016. Т. 105. №. 4. С. 11–16.
5. Берлин М.А., Гореченков В.Г., Капралов В.П. Квалифицированная первичная переработка нефтяных и природных углеводородных газов. Краснодар: Советская Кубань, 2012. 520 с.
6. Рудко В.А., Альт А.В., Гриневич А.А. Проблема использования и переработки газов коксования // Новые технологии в газовой промышленности (газ, нефть, энергетика): Сб. тезисов XI Всероссийской конф. молодых ученых, специалистов и студентов. М., 2015. 250 с.

REFERENCES

1. Valyavin G.G., Zaporin V.P., Sukhov S.V., et al. Developmental Prospects of the Delayed Coking Process in the Russian Federation and a Non-Traditional Way of Using Petroleum Coke. Mir nefteproduktov = World of Oil Products, 2011, No. 6, P. 22–24. (In Russian)
2. Tikhonov A.A., Khayrudinov I.R., Yagudin M.N., Telyashev E.G. State of the Instrumentation Problem with Delay Coking Units. Mir nefteproduktov = World of Oil Products, 2011, No. 3, P. 28–31. (In Russian)
3. Weici W., Xiaoguang L., Fei G. Recovery Liquid Hydrocarbon from Delayed Coking Gas in Catalytic Cracking Unit [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2009, Vol. 2, P. 009.
4. Vildanov A.F., Korobov F.A., Komleva T.I., et al. Cleaning Gases from Delay Coking Units from Sulfur Compounds. Oil & Gas Technologies, 2016, Vol. 105, No. 4, P. 11–16. (In Russian)
5. Berlin M.A., Gorechenko V.G., Kapralov V.P. Qualified Primary Processing of Oil and Natural Hydrocarbon Gases. Krasnodar, Soviet Kuban, 2012, 520 p. (In Russian)
6. Rudko V.A., Alt A.V., Grinevich A.A. Problem of Using and Processing Coking Gases. In: New Technologies in the Gas Industry (Gas, Oil, Energy Sector): Collection of Abstracts of the 11th All-Russian Conference of Young Scientists, Experts and Students. Moscow, 2015, 250 p. (In Russian)