

УДК 665.6.7

**Комплексное исследование
жидких продуктов коксования
тяжелых нефтяных остатков ОАО «АНПЗ ВНК»**

**С.Е. Прошкин^а, С.С. Косицына^{б*},
И.С. Грайворонский^б, Ф.А. Бурюкин^б**

^аОАО «АНПЗ ВНК»,

Россия, 662110, Красноярский край,

Большеулуйский район, промзона

^бСибирский федеральный университет,

Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

Received 10.09.2013, received in revised form 14.09.2013, accepted 15.01.2014

Осуществлено комплексное исследование индивидуального и группового компонентного состава, физико-химических показателей жидких продуктов, образующихся при коксовании гудрона ОАО «АНПЗ ВНК» при различных температурах и давлении коксования, для оценки возможности их вовлечения в номенклатуру товарной продукции. Особое внимание уделено количественным показателям углеводородного состава дистиллятной фракции, а также оценке содержания общей и меркаптановой серы. Выявлены закономерности изменений состава и свойств узких фракций жидких продуктов коксования от технологических параметров процесса. Разработаны предварительные рекомендации по достижению максимального показателя выхода и оптимального углеводородного состава дистиллятных фракций.

Ключевые слова: коксование, жидкие продукты коксования, углеводородный состав, содержание серы.

Введение

Для расширения номенклатуры товарной продукции в ОАО «АНПЗ ВНК» производится строительство комплекса установки замедленного коксования (далее – УЗК). Внедрение процесса позволит не только заметно углубить нефтепереработку на предприятии, но и получить высококачественные остродефицитные продукты, в частности нефтяные коксы и пеки [1].

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: kositsyna_ss@mail.ru

Проектная мощность и объем вырабатываемой продукции комбинированной УЗК, тыс. т/год:

Мощность по сырью (мазуту)	3000
Продукция:	
вакуумный газойль	1866,5
дизельная фракция	130,5
газ	77,1
бензиновая фракция	93,2
лёгкий газойль	304,9
тяжёлый газойль	269,4
кокс	241,7

Использование жидких продуктов коксования является значительной проблемой при производстве нефтяного кокса для алюминиевой промышленности. Высокая концентрация непредельных соединений и серы в различных степенях окисления, зольность считаются факторами, препятствующими применению дистиллятов процесса коксования в качестве компонента смешения при выпуске товарной продукции. Все это происходит на фоне ужесточения экологических требований к товарным топливам, при необходимости перехода на производство продукта с повышенными технологическими и эксплуатационными характеристиками.

В настоящее время ввиду отсутствия единого критерия выбора и оценки свойств разных видов сырья для процесса коксования окончательный вывод о его пригодности для производства по той или иной технологии, как правило, делают по результатам экспериментальных исследований [2].

При этом анализ и идентификация индивидуального и группового компонентного составов жидких продуктов коксования позволяет оценить перспективы получения товарной продукции с включением в их состав дистиллятов процесса коксования, тем самым осуществив перенос части затрат при производстве нефтяного кокса на побочные продукты процесса.

Цель работы

Целью данной работы является определение таких показателей светлых фракций жидких продуктов коксования, как углеводородный состав, массовая доля общей серы и ее соединений, которые определяют технологию переработки дистиллятов замедленного коксования на стадии проектирования производства.

Материалы, методика и оборудование для исследований

Для проведения экспериментов разработана и изготовлена опытно-экспериментальная установка коксования, включающая непосредственно реактор и систему, позволяющую проводить отбор газообразных и жидких продуктов для исследования. Реактор помещается в муфельную печь, способную поддерживать температуру до 1100 °С и задавать скорость и время нагрева. Совокупный объем реактора коксования около 500 см³.

Схема установки представлена на рис. 1.

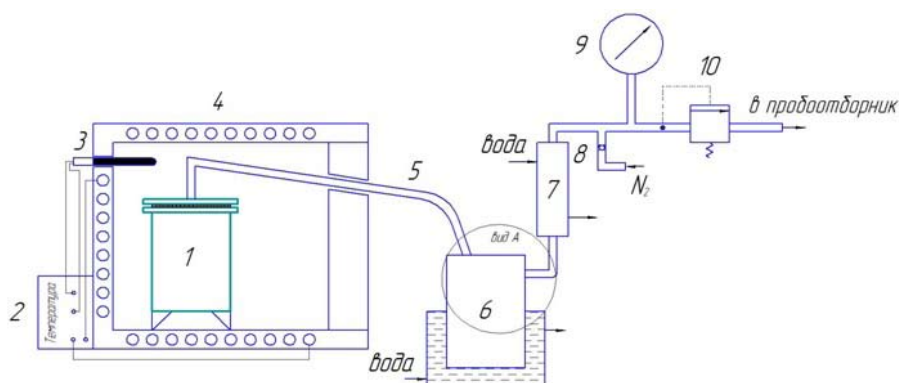


Рис. 1. Схема опытно-экспериментальной установки коксования: 1 – лабораторный реактор коксования; 2 – регулятор температуры; 3 – термопара; 4 – высокотемпературная печь; 5 – трубка отвода газообразных и жидких продуктов коксования; 6 – сборник жидких продуктов коксования; 7 – водяной холодильник; 8 – обратный клапан; 9 – манометр; 10 – предохранительный сбросной клапан газа

Таблица 1. Физико-химические показатели свойств сырья опытно-экспериментальной установки коксования

Наименование показателя	Результат испытания	Метод испытания
Содержание серы, %	1,63	ГОСТ Р 51947 (ASTM D 4057)
Температура вспышки в открытом тигле (по методу Кливленда), °С	303	ГОСТ 4333
Вязкость кинематическая, мм ² /с при 80 °С	687	ГОСТ 33 (ASTMD 189)
Вязкость условная, при 80 °С	27	ГОСТ 11503

Эксперименты по коксованию проводили в диапазоне температур от 480 до 520 °С при атмосферном (101,3 кПа) и избыточном (210, 310 кПа) давлениях. Выбор указанного диапазона параметров связан с проектной технологией процесса в ОАО «АНПЗ ВНК». Сырьем процесса коксования служит гудрон, полученный при вакуумной перегонке мазута, усредненные показатели качества которого приведены в табл. 1.

Результаты фракционирования полученных дистиллятов являются базой для оценки возможного выхода светлых фракций нефтепродуктов, которые могут быть вовлечены в компаундирование, а именно:

- бензиновая фракция (н.к. – 180 °С),
- фракция легкого газойля (180 – 350 °С),
- фракция тяжелого газойля (350 °С – к.к.).

Определение индивидуального и группового углеводородного состава бензиновой фракции жидких продуктов коксования производили методом капиллярной газовой хроматографии по ГОСТ Р 52714. Групповой углеводородный состав фракции легкого газойля дистиллятов коксования определяли с использованием метода флуоресцентной индикаторной абсорбции (FIA) по ASTM D 1319.

Данные о массовом содержании общей серы во фракциях жидких продуктов коксования были получены методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (ГОСТ Р 51947), меркаптанов – потенциометрическим титрованием азотнокислым аммиаком серебра с использованием комбинированного электрода с сульфидированным (Ag_2S) серебряным стержнем.

Результаты исследования

При проведении экспериментов по коксованию тяжелых нефтяных остатков выявлено, что интервал от прогрева сырья в реакторе до начала выделения жидких продуктов составляет 1 ч. Окончание выделения продуктов коксования происходит через 4 ч после начала эксперимента.

Установлено, что в процессе коксования первичные дистилляты имеют повышенную плотность, вязкость и пониженное содержание продуктов глубокого распада. Физико-химические свойства отбираемых проб стабилизируются примерно через 2 ч после начала эксперимента, что связано с механизмом превращения углеводородного сырья в кокс [3].

При обработке результатов определения фракционного состава жидких продуктов коксования для серии экспериментов, проводимых при повышенном давлении, установлено увеличение доли выхода фракции тяжелого газойля при некотором уменьшении выхода бензиновой фракции. Это объясняется тем, что в процессе происходит ароматизация непредельных и летучих продуктов термодеструкции, формирование полициклических конденсированных углеводородов и смолисто-асфальтеновых веществ, значительная часть которых при повышенном давлении переходит в тяжелый газойль, а затем в нефтяной кокс.

Как известно, для таких процессов, как замедленное коксование, характерны реакции термической деструкции и крекинга, проходящие в жидкой фазе. Следовательно, с возрастанием температуры процесса коксования происходит увеличение глубины превращения углеводородов, сопровождающееся ароматизацией газообразных продуктов, формированием полициклических конденсированных углеводородов и первичных смол.

Анализ температуры начала кипения проб жидких продуктов коксования показывает, что с увеличением температуры коксования наблюдается тенденция к повышению температуры начала кипения изучаемых фракций (рис. 2).

Содержание серы в дистиллятах коксования зависит, прежде всего, от ее содержания в сырье. При коксовании остатков нефтепереработки большая часть сернистых соединений накапливается в коксе и жидких продуктах, а остальное удаляется из зоны реакции с газами [4].

Результаты определения серы во фракциях жидких продуктов коксования приведены в табл. 2.

Следует сделать вывод, что при коксовании гудрона ОАО «АНПЗ ВНК» лишь около 30 % сернистых соединений подвергаются термической деструкции с образованием сероводорода.

Наибольшее значение концентрации общей серы наблюдается во фракции тяжелого газойля, состав которого характеризуется высоким содержанием смолистых, асфальтеновых, карбоидных веществ, а также полициклических ароматических углеводородов. Наименьшее

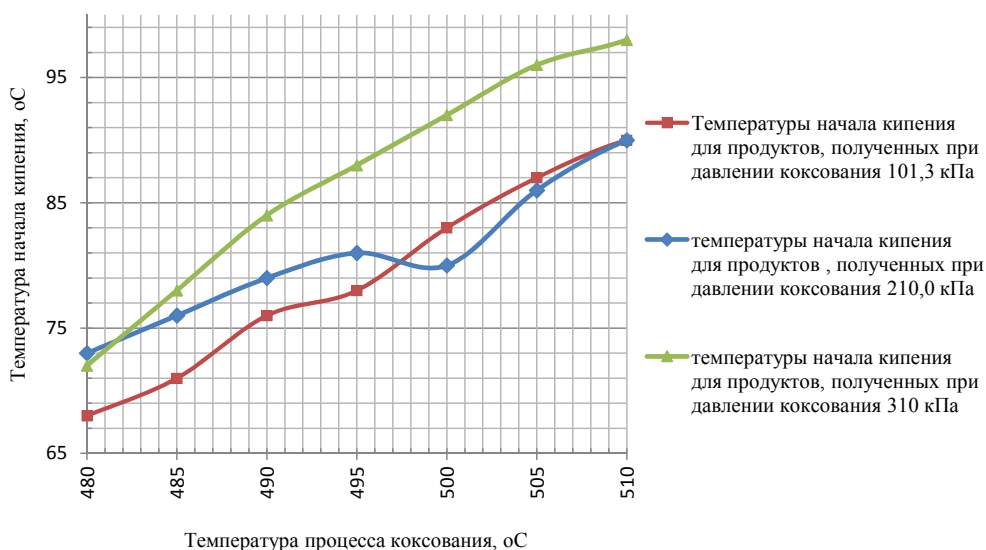


Рис. 2. Зависимости температуры начала кипения дистиллятов коксования от температуры процесса

Таблица 2. Массовая доля серы в сырье и продуктах коксования гудрона

Наименование	Среднее значение массовой доли общей серы, %
Сырье:	
гудрон ОАО «АНПЗ ВНК»	1,63
Продукты коксования:	
нефтяной кокс	1,8
жидкие продукты коксования:	1,04
- бензиновая фракция (н.к. – 180 °C)	0,2
- фракция легкого газойля (180 – 350 °C)	0,9
- фракция тяжелого газойля (350 – к.к.)	1,4
газы коксования	5,7

значение содержания серы наблюдается в бензиновой фракции. Однако при регламентируемом показателе содержания серы от 0,05 до 0,15 % масс. для товарных бензинов и до 0,01 % масс. для дизельных топлив наблюдается превышение указанного показателя в дистиллятах процесса коксования.

Так как в полученных нефтепродуктах сера содержится в первую очередь в химически связанном состоянии, нами произведена оценка количественного содержания меркаптанов в анализируемых фракциях дистиллятов процесса коксования. Методика испытания заключается в определении сероводородной и меркаптановой серы потенциометрическим титрованием азотнокислым аммиаком серебра. Результаты определения меркаптановой серы в исследуемой фракции представлены на рис. 3.

Из анализа полученных данных следует, что содержание общей серы возрастает с увеличением температуры выкипания фракций. При этом максимальное соотношение массовой

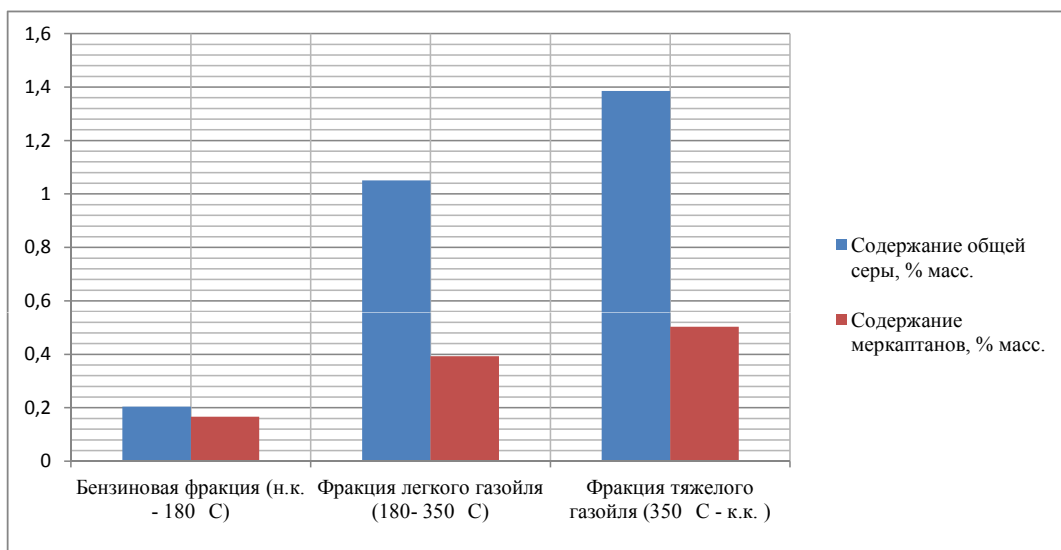


Рис. 3. Доля меркаптанов в общем содержании серы во фракциях жидких продуктов коксования

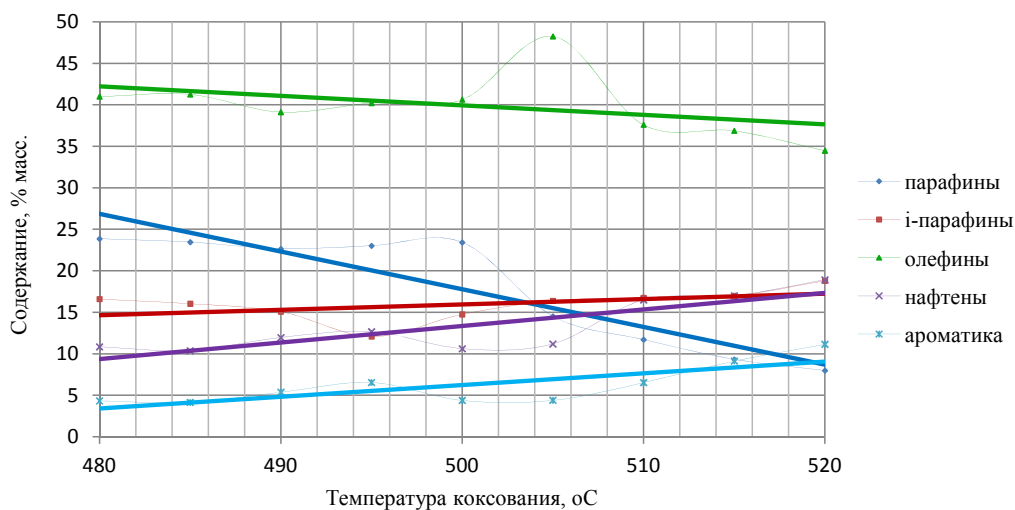


Рис. 4. Групповой углеводородный состав бензиновой фракции жидких продуктов коксования, полученных при давлении 101,3 кПа

доли меркаптанов, содержащихся во фракции дистиллятов коксования, приходится на бензиновую фракцию (н.к. – 180 °C).

Изучение данных хроматографического анализа индивидуального углеводородного состава дистиллятов показало, что в процессе коксования при низких температурах в бензиновой фракции предельные углеводороды нормального строения преобладают над изопарафинами. С повышением температуры наблюдается обратная зависимость (рис. 4). Это явление можно объяснить термодеструкцией молекул линейных углеводородов и их изомеризацией под действием высоких температур. Ароматические углеводороды с низкой

молекулярной массой, входящие в состав бензиновой фракции, характеризуются высокой термической стабильностью, о чем свидетельствует накопление их количества с ростом температуры процесса коксования.

С увеличением давления коксования соотношение групп алканов и изоалканов в бензиновой фракции продуктов коксования также сместилось в пользу преобладания последних.

Из анализа графических зависимостей видно, что с ростом температуры процесса коксования содержание олефинов во фракциях незначительно снижается при увеличении концентрации ароматических соединений. Это объясняется тем, что ароматические углеводороды с низкой молекулярной массой, входящие в состав бензиновой фракции, характеризуются высокой термической стабильностью. В то же время непредельные углеводороды, являясь химически нестабильными соединениями, при высоких температурах претерпевают разнообразные изменения. Алкены взаимодействуют друг с другом, образуя полимеры, которые в дальнейшем превращаются в смолы, асфальтены и карбоиды, а также распадаются на более мелкие молекулы, которые, в свою очередь, вступают в реакции распада или соединения (конденсации и полимеризации).

Анализ результатов определения группового состава бензинов коксования показывает увеличение выхода нафтеновых углеводородов с ростом температуры коксования. Повышение температуры нагрева сырья приводит к преобладанию реакций крекинга углеводородов и коксообразования. При температурах выше 500 °С непредельные углеводороды могут подвергаться реакциям циклизации, образуя полициклические нафтеновые углеводороды.

Данная закономерность также может быть объяснена интенсификацией процессов крекинга углеводородов сырья по радикальному механизму с ростом температуры коксования, при этом продуктами конденсации и полимеризации процесса являются смолы и асфальтены.

На основании данных хроматографических исследований группового состава бензиновой фракции жидких продуктов коксования оценено распределение индивидуальных углеводородов по фракционному составу в зависимости от числа углеродных атомов. Результаты исследований, проведенных при 480 и 510 °С и атмосферном давлении, представлены на рис. 5 и 6 соответственно.

Из анализа графических зависимостей рис. 5 и 6 следует, что среди олефинов преобладают гептены и октены. Парафины и изопарафины представлены в основном изомерами октана,

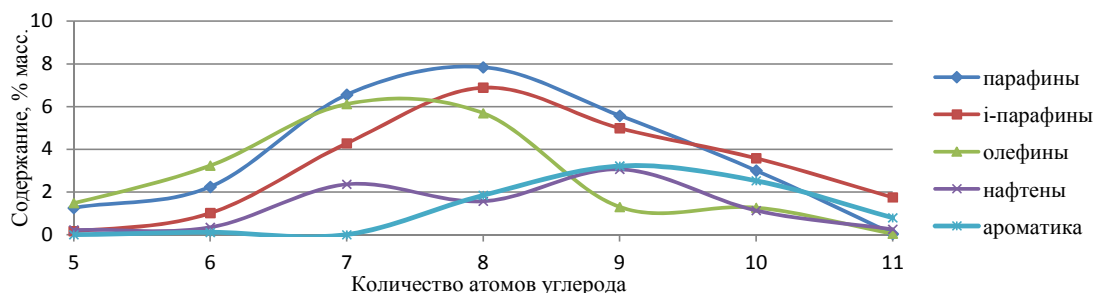


Рис. 5. Углеводородный состав бензиновой фракции жидких продуктов коксования, полученных при температуре коксования 480 °С и атмосферном давлении

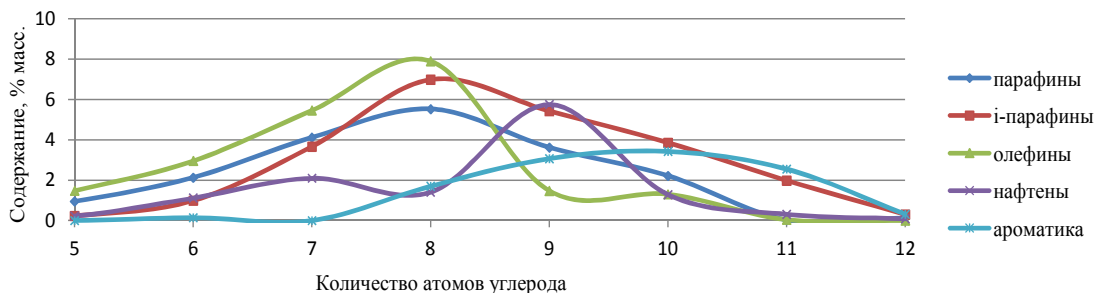


Рис. 6. Углеводородный состав бензиновой фракции жидких продуктов коксования, полученных при температуре коксования 510 °С и атмосферном давлении

ароматические соединения – изомерами ксилола и этилбензолом, а нафтеновые углеводороды – изомерами С7 и С9.

С ростом температуры коксования происходит смещение максимума содержания для олефинов с гептена на октен, отмечается перераспределение насыщенных циклических углеводородов в сторону соединений С9. Следует отметить, что с увеличением температуры происходит утяжеление углеводородного состава бензинов коксования.

Исследование группового углеводородного состава по методу флуоресцентной индикаторной абсорбции показало, что в дизельной фракции значение концентраций насыщенных углеводородов и олефинов с увеличением температуры процесса коксования незначительно снижается при увеличении выхода ароматических углеводородов.

Данная зависимость справедлива как для легкого газойля коксования, полученного при атмосферном давлении, так и для продуктов, полученных при избыточном давлении. Это явление объясняется тем, что ароматические углеводороды в условиях высоких температур наиболее устойчивы. Для них характерны реакции конденсации и уплотнения: молекулы соединяются друг с другом или с молекулами непредельных углеводородов в более крупные молекулы; наличие моно-, ди- и три+ – ароматических углеводородов характерно для средних нефтяных дистиллятов.

Выводы

Таким образом, эксперименты по исследованию процесса коксования на опытно-экспериментальной установке показали, что для достижения максимального выхода жидких продуктов коксования рекомендуется проводить процесс при атмосферном давлении и максимальной температуре процесса. При этом увеличение температуры коксования приводит к некоторому «утяжелению» состава дистиллятов.

Для получения бензиновой фракции с наиболее приемлемым углеводородным составом целесообразно поддерживать высокие температуры в коксовой камере, что обеспечивает снижение доли олефинов и возрастание содержания изоалканов, нафтенов и ароматических углеводородов.

Повышение давления в процессе коксования приводит к увеличению доли изопарафинов, аренов, но существенно снижает общий выход дистиллятов.

Результаты определения влияния технологических параметров на показатели процесса, химизм протекающих реакций позволяют вносить корректировки в разрабатываемый регламент ведения процесса коксования в ОАО «АНПЗ ВНК» на стадии проектирования и строительства установки, что способствует обеспечению производственной программы предприятия, направленной на увеличение глубины переработки нефти.

Список литературы

1. Прошкин С.Е., Мельчаков Д.А., Грайворонский И.С. Проектные и технические решения при строительстве установки замедленного коксования // Мир нефтепродуктов, вестник нефтяных компаний. 2012. № 7. С. 53-55.
2. Твердохлебов В.П. Храменко С.А., Бурюкин Ф.А. Нефтяной кокс для алюминиевой промышленности. Технология и свойства // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2010. Vol. 3(4). P. 369-386. <http://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/2319>.
3. Сюняев З.И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса. М.: Химия, 1973. 296 с.
4. Жаворонкова Н.В., Коновалов В.В., Плаксина Р.В. Анализ критичных показателей качества бензина замедленного коксования и выделенных из него узких фракций // Нефть. Газ. Новации. 2011. № 1. С. 62-65.

Complex Research of Liquid Products of Delayed Coking of Heavy Petroleum Residues of “Achinsk Refinery”

**Sergey E. Proshkin^a, Svetlana S. Kositcyna^b,
Ilya S. Grayvoronsky^b and Fedor A. Buryukin^b**

^aOJSC Achinsk Refinery,

Bolsheuluytsky District,

Krasnoyarsk Territory, 662110 Russia

^bSiberian Federal University,

79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

Carried out a comprehensive study of individual and group component composition, physical and chemical parameters of liquid products formed during coking tar of «Achinsk Refinery» at various temperatures and pressures coking in order to assess the possibility of involving them in the range of marketable products. Special attention is paid to the quantitative indicators of the hydrocarbon composition of distillate fraction, as well as evaluating the content of general and mercaptan sulfur. Revealed regularities of changes in the composition and properties of narrow fractions of liquid products of coking on the technological parameters of the process. Developed preliminary recommendations for the achievement of the maximum rate of output and optimal hydrocarbon composition of distillate fractions.

Keywords: coking, fluid coking products, hydrocarbon composition, the content of sulfur.
