

ПОЛУЧЕНИЕ КОКСА ИЗ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Е.К. Онгарбаев^{1,2}, Ш.А. Отеули^{1,2}, Е. Тилеуберди^{1,2}, Г.К. Малдыбаев², С.Б. Нуржанова²

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. Аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

²Институт проблем горения, ул. Богенбай Батыра 172, Алматы, Казахстан

Дата поступления:
5 декабря 2019

Принято на печать:
10 января 2020

Доступно онлайн:
19 марта 2020

УДК: 665.642.4

АННОТАЦИЯ

В работе проведен процесс коксования тяжелого нефтяного остатка – гудрона Павлодарского нефтехимического завода с целью снижения содержания металлов и серы и повышения выхода кокса. Предварительно проводится деметаллизация и обессеривание гудрона адсорбентами на основе цеолита, модифицированного ксерогелью оксида ванадия (V). В результате процесса коксования выход кокса составил 22-36%, по основным физико-химическим показателям образцы полученного кокса удовлетворяют требованиям марки КЗА.

Ключевые слова: кокс, тяжелые нефтяные остатки, гудрон, сера, коксование, деметаллизация, обессеривание.

Введение

Одной из актуальных проблем нефтеперерабатывающей промышленности является переработка тяжелых нефтяных остатков. Основной трудностью использования тяжелых нефтяных остатков в нефтяной промышленности является повышенное содержание сернистых и металлосодержащих соединений, приводящее к ускоренной дезактивации катализаторов, коррозии оборудования, загрязнению реакторов смолами.

Распространенным процессом переработки тяжелых нефтяных остатков является процесс коксования, который позволяет получить нефтяной кокс и дистиллятные фракции. Коксованию во всем мире уделяется большое значение для утилизации тяжелых остатков с получением максимального количества дистиллятов и производства моторных топлив и для получения кокса заданного качества для использования в различных отраслях промышленности. Нефтяной кокс используется в цветной металлургии при производстве алюминия, как конструкционный материал для изготовления коррозионно-устойчивой аппаратуры, в цементном производстве. Сернистый и высокосернистый виды кокса могут использоваться в качестве восстановителя и сульфидирующей добавки при шахтной плавке окисленных руд некоторых металлов, в производстве сероуглерода, сульфида натрия и др. По сравнению с каменноугольным сернистый нефтяной кокс имеет низкую зольность (0,2-0,8%) и

меньшую стоимость. Низкосортные нефтяные коксы используются в качестве топлива.

В промышленности существуют следующие варианты процесса коксования [1]:

1. Периодическое коксование в коксовых кубах. В кубах происходит закалка кокса и получается крупнокусковой кокс, применяемый для производства электродов. Из-за низкой производительности способ не получил широкого распространения.

2. Непрерывное коксование (за рубежом процесс «флюид-крекинг»). Осуществляется в «кипящем слое» порошкообразного теплоносителя и направлен на максимальный выход дистиллятных фракций.

3. Комбинированный процесс термоконтактного коксования с последующей парокислородной (воздушной) газификацией порошкообразного кокса (процесс «флексикикинг») с получением кроме дистиллятов синтез-газа.

4. Замедленное коксование. Нагретое до 470-510 °С сырье подается в коксовые камеры, где протекают реакции термического крекинга с образованием кокса и газообразных продуктов. «Замедленным» коксованием процесс назван потому, что сырье быстро нагревается в печах и перекачивается в него обогреваемую пустотелую камеру, где оно постепенно превращается в кокс.

Выход и качество кокса зависят от исходного сырья, к которому предъявляются противоречивые требования: с одной стороны, сырье должен обеспечивать высокий выход качественного кок-

са, с другой – не закоксовывать змеевик трубчатой печи, обеспечивая максимально продолжительный межремонтный пробег установки замедленного коксования [2].

Производство кокса характеризуется следующими особенностями: на предприятиях отмечается утяжеление сырья коксования, появился рынок сбыта продукции вторичных каталитических процессов [3]. В связи с этим предложена подготовка малосернистого сырья коксования за счет вовлечения остатков процессов нефтехимии, организация коксового производства из прямогонных мазутов малосернистых нефтей.

Высокое содержание серы и металлов сохраняется в продуктах коксования, что усложняет его использование в металлургии и химической промышленности. Существующие методы получения низкосернистых коксов из высокосернистого сырья разбиты на три группы: подготовка сырья коксования, удаление серы в ходе коксования и обессеривание готового кокса.

В результате исследования [4] установлено, что коксование гудрона нефтей со значительным количеством асфальтенов и силикагелевых смол приводит к получению максимального количества нефтяного кокса. Повышение давления, увеличение коэффициента рециркуляции и поддержание температуры коксования около 480 °С также способствует повышению выхода кокса. Для снижения количества серы предложено использовать парафинистое сырье. Наиболее рациональным вариантом рекомендована схема переработки, сочетающая в себе процесс замедленного коксования и гидрокрекинга.

Основным методом подготовки сырья являются технологии с использованием гидрообессеривания нефтяных остатков, включающие в себя гидроочистку прямогонного мазута с последующей вакуумной разгонкой и получением остатка для коксования или гидроочистку вакуумного погона с последующим термкрекингом и получением низкосернистого крекинг-остатка для процесса коксования [5]. Предлагаемая технология не нашла промышленного применения в связи с высокими затратами на подготовку сырья и несовершенством технологии гидроочистки.

Для снижения содержания серы и металлов в коксе предложены предварительные процессы гидрообессеривания, в результате которых уменьшается содержание в сырье серосодержащих соединений. Известен способ получения нефтяного кокса путем коксования гидрообессеренного мазута [6]. Однако процесс гидрообессеривания остатков сложный и дорогостоящий, так как требует применения аппаратуры, работающей под высоким давлением.

Известен способ получения продуктов на уста-

новке замедленного коксования, включающий нагрев тяжелых серосодержащих нефтепродуктов до температуры коксования и коксование его в реакторе в присутствии водорода в одну стадию. Способ направлен на снижение содержания серы в получаемых продуктах: бензине, коксе, в легком и тяжелом газойлях [7]. Недостатком данного способа является взрыво- и пожароопасность работы установки замедленного коксования при использовании водорода в качестве реагента.

Известен способ получения нефтяного кокса [8], заключающийся в том, что смесь тяжелых нефтяных остатков нефтехимии и/или нефтепереработки, в частности смесь дистиллятного крекинг-остатка и гудрона, подают в камеру замедленного коксования, после чего полученный продукт обрабатывают водородом при температуре 490-550 °С и давлении до 5 МПа в течение 8-24 часов. Недостатком данного способа является высокая себестоимость, вызванная использованием водорода.

Другие методы подготовки сырья, например метод щелочных промывок, термические и термохимические методы обессеривания кокса отягощены большой энергоемкостью, привносят в кокс много примесей щелочных или щелочноземельных металлов или требуют дополнительной глубокой разработки [9].

Разработан способ коксования нефтяных остатков, который включает нагрев первичного сырья, его обработку, предварительную термополиконденсацию с последующим коксованием вторичного сырья и разделением парогазовых продуктов коксования [10]. Обработка первичного сырья после нагрева проводится путем абсорбции тяжелых нефтяных фракций парогазовых продуктов коксования с отделением легких фракций и образованием вторичного сырья, которое нагревают до температуры коксования и подвергают предварительной термополиконденсации в смеси с теплоносителем – кубовым остатком ректификационной колонны в отдельном реакторе, а затем проводят коксование под давлением 0,5-1,5 МПа. В результате реализации способа, выход кокса от первичного сырья составил 41%. Недостатком данного способа является его сложность, проведение абсорбции и коксования при давлении до 1,5 МПа и отсутствие данных стандартных показателей по качеству кокса.

Известным способом улучшения качества нефтяных коксов является компаундирование гудрона с другими продуктами нефтепереработки и нефтехимии (дистиллятные крекинг-остатки, газойли каталитического крекинга, продукты пиролиза нефти и экстракты масляного производства). Данный способ основан на принципе разбавления сырья низкосернистыми добавками. В способах получения нефтяного кокса в качестве активирующей добавки предложены органическая часть нефтеби-

туминозных пород в количестве 1-10 мас.% [11], смесь каменноугольной смолы и смолы пиролиза в соотношении 1:1 в количестве 1-30% [12], смесь 5-10 мас.% тяжелой смолы пиролиза и 5-15 мас.% тяжелого газойля каталитического крекинга [13, 14], смесь 5-10 мас.% экстракта селективной очистки масел и 5-10 мас.% тяжелой пиролизной смолы [15], предварительно нагретая до 200-300 °С 10-25% гидроочищенная бензиновая фракция жидких продуктов коксования [16], тяжелый газойль каталитического крекинга или асфальт в количестве не менее 30% [17].

Результаты работы [18] показали, что применение четырех- или пятикомпонентных компаундированных смесей снижает содержание примесей в коксе на 10-20% при сохранении выхода 26-29%.

Для увеличения межремонтного пробега печи и производительности установки замедленного коксования предложен способ получения кокса, включающий нагрев сырья в печи до температуры 480-500 °С и введение добавок СаО или Са(ОН)₂ или СаСО₃ в количестве не более 15% в виде пастообразной смеси с углеводородным разбавителем [19]. При этом в результате сильного сродства кальция к сере, сера органического происхождения переводится в неорганическую форму.

В статье [20] изучена возможность получения кокса из смеси 30% нефти месторождения Каражанбас и 35% природных битумов Беке и Мунайлы Мола.

Все эти добавки представляют собой сложное в технологическом смысле сырье. Они отличаются ярко выраженной склонностью к физическим межмолекулярным взаимодействиям, что обусловлено повышенной концентрацией смолисто-асфальтовых веществ, высокой коксуемостью, высоким содержанием серы, азота, тяжелых металлов [21]. Кроме того – это высоковязкие свобододисперсные системы. Все это требует научного подхода к переработке таких систем и проблеме их смешения для использования в качестве исходного сырья. Серьезным является вопрос о создании стабильных композиций, устойчивых к расслоению на фазы, к повышенному коксоотложению в трубах нагревательной аппаратуры, к закоксовыванию и отравлению катализаторов. Ресурсы данных концентратов ароматических углеводородов ограничены, что заставляет рассмотреть других возможностей повышения выхода и улучшения качества кокса.

Таким образом, необходима разработка новой недорогой технологии, улучшающей качество кокса, в том числе кокса из высокосернистого сырья. При получении кокса с заданными свойствами и определенной кристаллической структурой следует учитывать особенности состава и свойств исходного сырья, не только содержание, но и регулярное расположение ароматических колец в полицикли-

ческих структурах, отсутствие гетероатомов, сравнительно невысокую коксуемость.

Для повышения выхода кокса, получаемого из гудрона предлагается способ получения кокса с предварительной деметаллизацией и обессериванием тяжелого нефтяного остатка с использованием адсорбента. Предварительная деметаллизация и обессеривание сырья коксования осуществляется по способу, представленному в статье [22]. Предварительная деметаллизация первичного сырья коксования – гудрона позволяет снизить расходы водорода, извлечь дополнительно около 90% металлов и асфальтовых компонентов из нефтяного сырья до процесса коксования, увеличить выход и повысить качество производимого кокса. Процесс предварительной деметаллизации и замедленного коксования является доступным способом, позволяющим переработать нефтяные остатки любых типов и дополнительно получать сырье для каталитических процессов, а также повысить качество товарного кокса.

В процессе деметаллизации и обессеривания происходят структурные изменения в составе гудрона, приводящие к большому многообразию высокомолекулярных соединений, а именно к появлению изомерных форм, а также различные комбинации алифатических, гидроароматических, ароматических углеводородов и их производных.

Экспериментальная часть

Сырьем для процесса коксования служил гудрон – сырье установки замедленного коксования комплекса переработки тяжелых нефтяных остатков ТОО «Павлодарский нефтехимический завод». Гудрон имеет следующие характеристики: внешний вид – вязкая малоподвижная жидкость, массовая доля воды – до 0,1 мас.%; содержание ванадия – 0,049-0,054%; содержание никеля – 0,0049-0,0058%; содержание железа – 0,0033%; массовая доля серы – 2,7%; зольность – 0,02 мас.%; коксуемость – 14 мас.%; плотность при 20 °С – 981,0 кг/м³; температура начала кипения – 380 °С.

Гудрон пропускают в реакторе через неподвижный слой адсорбента в виде цеолита, модифицированного ксерогелью оксида ванадия (V), при температуре 300-360 °С, при расходе сырья 1-3 л/ч, с выдержкой сырья в реакторе 2,5-3,0 часа при атмосферном давлении. После деметаллизации и обессеривания продукт обработки нагревают в трубчатой печи при начальной температуре 420-460 °С и температуру доводят до 490-510 °С. Температуру выхода паров из печи 440-460 °С, объем сырья 1 л, время коксования 8 ч.

Результаты и обсуждение

Выход продуктов при коксовании гудрона с предварительной деметаллизацией и обессериванием представлен в таблице 1. Как видно из таблицы 1, выход кокса без предварительной деметаллизации и обессеривания составил 15 мас.%, в то время как после коксования с предварительной деметаллизацией и обессериванием при 320-340 °С за 2,5-3 часа выход кокса увеличился до 36%.

В таблице 2 приведены физико-химические характеристики кокса, получаемого с предварительной деметаллизацией и обессериванием гудрона при 340 °С за 3 ч. Как видно из таблицы, сравнение с образцом кокса, полученного без предварительной деметаллизации и обессеривания кокс, полученный с предварительной деметаллизацией и обессериванием характеризуется с улучшенными показателями, а именно снижается массовая доля летучих, зольность. Содержание серы уменьшается до 1,45%, содержание металлов уменьшается на несколько порядков.

Продукт коксования гудрона с предварительной деметаллизацией и обессериванием по физико-химическим характеристикам соответствует требованиям ГОСТ 22898-78 на марку кокса КЗА, сорт первый.

Таким образом, проведен процесс коксования гудрона ТОО «Павлодарский нефтехимический завод» с предварительной деметаллизацией и обессериванием в присутствии цеолитного адсорбента, при температуре 490-510 °С, продолжительности процесса 8 ч. В результате процесса выход кокса увеличился до 36%, а содержание серы снизилось с 2,5 до 1,45%. Полученный кокс по показателям соответствует марке КЗА, первый сорт.

Работа проведена в рамках научного проекта грантового финансирования на 2018-2020 гг. № АР05130830 «Разработка технологии деметаллизации и обессеривания тяжелых нефтяных остатков с получением кокса».

Литература

- [1]. Шакирзянова Г.И., Сладовская О.Ю., Сладовский А.Г. и др. Замедленное коксование как эффективная технология углубления переработки нефти // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20. – № 14. – С. 75-78.
- [2]. Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф., Тухватуллина А.З., Юсупова Т.Н. Влияние состава высоковязких нефтей на процессы коксования // Экспозиция Нефть и газ. – 2012. – № 7. – С. 22-26.

Таблица 1

Выход продуктов при коксовании гудрона с предварительной деметаллизацией и обессериванием

Наименование сырья	Выход на сырье, мас. %			
	газ и потери	бензин	кокосый дистиллят	кокс
Гудрон без предварительной обработки	9,5	7,5	68	15
Гудрон после деметаллизации и обессеривания при 320 °С за 2,5 ч	10	12	56	22
Гудрон после деметаллизации и обессеривания при 320 °С за 3 ч	11	16	49	24
Гудрон после деметаллизации и обессеривания при 340 °С за 2,5 ч	13,2	6,8	49	31
Гудрон после деметаллизации и обессеривания при 340 °С за 3 ч	11	7	47	36

Таблица 2

Физико-химические характеристики кокса, полученного из гудрона ПНХЗ

Показатели качества кокса	Марка КЗА первый сорт по ГОСТ 22898-78	Кокс без предварительной деметаллизации гудрона	Кокс с предварительной деметаллизацией гудрона
Массовая доля летучих, %	не более 9,0	6	3
Зольность, %	не более 0,6	0,3	0,2
Массовая доля общей влаги, мас. %	не более 3,0	3,0	3,0
Массовая доля серы, %	не более 1,5	2,5	1,45
Массовая доля примесей, %			
ванадия	не более 0,015	0,0310	0,0004
никеля	не нормируется	0,0022	0,0003
железа	не более 0,08	0,0030	0,0011

- [3]. Хайрудинов И.Р., Ахметов М.М., Теляшев Э.Г. Состояние и перспективы производства кокса и пека из нефтяного сырья // Рос. хим. ж. – 2006. – Т. L. - № 1. – С. 25-28.
- [4]. Косицына С.С., Бурюкин Ф.А., Буза А.О., Мельчаков Д.А. Коксование гудронов с различным составом и свойствами // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 6. – С. 288-293.
- [5]. Варфоломеев Д.Ф., Стехун А.И. Сырье коксования и эффективность его использования. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. – С. 41.
- [6]. Подготовка сырья и совершенствование технологии производства нефтяного кокса различного назначения // Сборник научных трудов БашНИИ НП. – 1979. – Вып. 18. – С. 38-40.
- [7]. Патент РФ № 2260616.
- [8]. Патент РФ № 2079537.
- [9]. Походенко Н.Т., Брондз Б.И. Получение и обработка нефтяного кокса. – М.: Химия, 1986. – С. 67.
- [10]. Патент РФ № 2277117. Способ коксования нефтяных остатков / Гаскаров Н.С., Загидуллин Р.М., Хайрудинов И.Р. и др. Оpubл. 27.05.2006. – Бюл. № 15.
- [11]. Патент РК № 541. Способ получения нефтяного кокса / Калдыгозов Е.К., Алимбаев К.Р., Омариалиев Т.О. Оpubл. 15.03.1994. – Бюл. № 1.
- [12]. Патент РК № 2997. Способ получения малосернистого нефтяного кокса / Омариалиев Т.О., Керимбеков С.К. Оpubл. 15.04.1998. – Бюл. № 3.
- [13]. Патент РФ № 2331663. Способ получения нефтяного кокса / Хайрудинов И.Р., Зольников В.В., Жирнов Б.С., Теляшев Э.Г. Оpubл. 20.08.2008. – Бюл. № 23.
- [14]. Патент РФ № 2179175. Состав сырья для получения электродного кокса улучшенного качества / Кузора И.Е., Дошлов О.И., Елшин А.И. и др. Оpubл. 10.02.2002.
- [15]. Патент РФ № 2330056. Способ получения кокса из остатков нефтехимии и нефтепереработки / Мордкович В.З., Караева А.И., Харитоновна Е.Ю. и др. Оpubл. 27.07.2008. – Бюл. № 21.
- [16]. Патент РФ № 2330872. Способ получения низкосернистого нефтяного кокса / Мордкович В.З., Караева А.И., Заглядова С.В. и др. Оpubл. 10.08.2008. – Бюл. № 22.
- [17]. Патент РФ № 2469067. Способ получения малосернистого нефтяного кокса / Тихонов А.А., Хайрудинов И.Р., Теляшев Э.Г. и др. Оpubл. 10.12.2012. – Бюл. № 34.
- [18]. Харитоновна Е.Ю., Караев А.Р., Мордкович В.З. и др. Коксование тяжелых остатков различного происхождения // Нефтехимия. – 2007. – Т. 47. – № 4. – С. 318-328.
- [19]. Патент РФ № 2469068. Способ получения кокса / Ахметов М.М., Тихонов А.А., Хайрудинов И.Р., Теляшев Э.Г. Оpubл. 10.12.2012. – Бюл. № 34.
- [20]. Тилеуберди Е., Шаропин А.Н., Мансуров З.А., Иманбаев Е.И., Онгарбаев Е.К., Кудайбергенов

К.К., Тулеутаев Б. Получение нефтяного кокса из высоковязких нефтей и нефтебитуминозных пород Казахстана // Горение и плазмохимия. – 2016. – Т. 14. - № 1. – С. 60-65.

- [21]. Капустин В.М., Глаголева О.Ф. Физико-химические аспекты формирования нефтяного кокса (обзор) // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56. – № 1. – С. 3-12.
- [22]. Ongarbayev Y., Oteuli Sh., Tileuberdi Y., Maldybaev G., Nurzhanova S. Demetallization and desulfurization of heavy oil residues by adsorbents // Petroleum Science and Technology. – 2019. – Vol. 37. – Issue 9. – P. 1045-1052.

Мұнайдың ауыр қалдықтарынан кокс алу

Е.К. Оңғарбаев^{1,2}, Ш.Ә. Өтеулі^{1,2}, Е. Тилеуберді^{1,2}, Ғ.К. Малдыбаев², С.Б. Нұржанова²

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

²Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан

АННОТАЦИЯ

Жұмыста мұнайдың ауыр қалдығы – Павлодар мұнай химиясы зауытының гудронын құрамындағы металдар мен күкірт мөлшерін азайту және кокс шығымын көбейту мақсатында кокстау процесі жүргізілді. Гудронды алдын-ала ванадий (V) оксиді ксерогелімен түрлендірілген цеолит негізіндегі адсорбенттермен металсыздандыру және күкіртсіздендіру жүргізіледі. Кокстау процесінің нәтижесінде кокс шығымы 22-36%-ды құрады, алынған кокс үлгілері негізгі физика-химиялық көрсеткіштері бойынша КЗА маркасының талаптарын қанағаттандырады.

Түйін сөздер: Кокс, мұнайдың ауыр қалдықтары, гудрон, күкірт, кокстау, металсыздандыру, күкіртсіздендіру.

Obtaining coke from heavy oil residues

Y. Ongarbayev^{1,2}, Sh. Oteuli^{1,2}, Y. Tileuberdi^{1,2}, G. Maldybaev², S. Nurzhanova²

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

ABSTRACT

The process of coking of heavy oil residue – vacuum fraction of the Pavlodar Petrochemical Plant is carried out in order to reduce the content of metals and sulfur and increase the yield of coke. The demetallization and

desulfurization of the vacuum fraction is preliminarily carried out using adsorbents based on a zeolite modified with a xerogel of vanadium (V) oxide. As a result of the coking process, the coke yield was 22-36%; according to the main physico-chemical parameters, the samples of the obtained coke satisfy the requirements of the KZA brand.

Keywords: coke, heavy oil residues, heavy vacuum fraction, sulfur, coking, demetallization, desulfurization.