УДК 66.022.389

DOI: 10.15372/ChUR2022368

EDN: PLYUKW

Получение нефтяных спекающих добавок

Р. Р. ВАЛИНУРОВ, А. Ш. ФАЗЫЛОВ, Д. Ф. ОСИПЕНКО, А. Ф. АХМЕТОВ, В. П. ЗАПОРИН, В. П. ЛОСЕВ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Уфа (Россия)

E-mail: v_radim@mail.ru

(Поступила 06.07.21; после доработки 28.11.21)

Аннотация

Рассмотрены способы производства спекающих добавок к угольным шихтам из вакуумного остатка висбрекинга гудронов – одного из самых распространенных и многотоннажных нефтяных остатков. Исходный продукт подвергнулся глубокой вакуумной перегонке на лабораторной установке и термоокислению в реакторе периодического действия. Получены опытные образцы спекающих добавок, на их основе изучена возможность производства нефтяных спекающих добавок. Определены физико-химические характеристики полученных продуктов; оценена возможность их транспортировки, дробления, смешения и применения взамен спекающихся марок углей в угольных шихтах коксования. Проведено сравнение спекающих добавок, полученных различными способами: увеличением степени конверсии гудрона в процессе висбрекинга, глубокой вакуумной перегонкой остатка висбрекинга и окислением остатка висбрекинга. На основе результатов исследования произведена оценка возможности промышленного производства спекающих добавок из остатка висбрекинга.

Ключевые слова: висбрекинг, нефтепереработка, нефтяные спекающие добавки, окисление, угольная шихта, вакуумная перегонка нефтяных остатков, спекающая способность

ВВЕДЕНИЕ

Основные направления переработки тяжелых нефтяных остатков можно разделить на две группы: первая – использование в качестве топлива (производство топочного и флотского мазутов, губчатого кокса в качестве топлива для цементных печей и ТЭЦ), вторая – производство специальных продуктов (компоненты угольных шихт доменного производства, игольчатый кокс для цветной металлургии, синтез-газ и наноматериалы) [1].

Использование тяжелых нефтяных остатков и продуктов нефтепереработки в качестве компонентов угольных шихт при получении доменного кокса известно давно, в ряде работ рассматривается применение нефтекоксовой мелочи в качестве отощающей добавки, нефтяного кокса в

качестве коксующей добавки, нефтяных спекающих добавок (НСД) взамен жирных углей [2–9].

При попытке промышленного производства и использования НСД и коксующих добавок возникли сложности, ограничивающие их применение: неоднородность характеристик полукочка по высоте и диаметру коксовой камеры при производстве НСД коксованием в мягких условиях; низкая спекающая способность и температура размягчения при производстве НСД на установках висбрекинга; продолжительное время производства при получении НСД из смеси пеков с пластмассами [10, 11]. Тем не менее исследование возможности применения нефтяных продуктов после дополнительной обработки в качестве сырья для коксохимической промышленности остается перспективным направлением.

Цель данной работы – оценить возможность получения НСД в процессах вакуумной перегонки, окисления и в процессе висбрекинга.

Были поставлены следующие задачи:

1. Провести анализ влияния глубины конверсии сырья в процессе висбрекинга на характеристики получаемого вакуумного остатка и оценить возможность использования вакуумного остатка повышенной конверсии в качестве НСД к угольным шихтам.

2. Провести анализ влияния глубины вакуумной перегонки на характеристики промышленных образцов остатка висбрекинга и оценить возможность применения остатков глубокой вакуумной перегонки (ОГВП) в качестве НСД.

3. Провести окисление промышленных остатков висбрекинга, оценить возможность применения полученных продуктов в качестве НСД;

4. Сопоставить характеристики полученных продуктов, оценить возможность масштабного производства НСД исследуемыми способами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для производства спекающих добавок из остатка висбрекинга гудронов – наиболее распространенного и многотоннажного продукта нефтяной промышленности, были изучены три способа: 1) изменение глубины термического крекинга гудрона в процессе висбрекинга; 2) вакуумная перегонка остатка висбрекинга; 3) окисление вакуумных остатков висбрекинга.

По причине принципиального различия исследуемых способов получения спекающих добавок была поставлена задача получить продукты с температурой размягчения по КиШ (ГОСТ 32054 “Определение температуры размягчения по кольцу и шару”) ~115 °С, поскольку при данной температуре обеспечивается достаточная дробимость нефтепродукта. Оценка возможности получения спекающей добавки проводилась по физико-химическим и эксплуатационным характеристикам полученных продуктов, представленным в табл. 1.

Способность нефтепродукта при нагревании связывать частицы угля (спекающая способность) определялась по методу Рога (ГОСТ 9318). Устойчивость к слипанию мелко раздробленных частиц спекающей добавки при транспортировке и хранении оценивали по показателю пенетрации (ГОСТ 32154). Остальные параметры определяли по следующим методикам: температуру начала кипения (н. к.) – по ГОСТ 2177; вязкость уловную – по ГОСТ 6258; темпе-

ратуру вспышки в открытом тигле – по ГОСТ 4333; плотность – по ГОСТ 3900; содержание серы – по ГОСТ 32139; компонентный состав – по авторскому свидетельству СССР № 520541.

В качестве сырья при получении НСД глубокой вакуумной перегонкой и окислением использовали промышленный вакуумный остаток с установки висбрекинга, отобранный из одной партии с одинаковыми физико-химическими характеристиками, приведенными в табл. 2. В качестве сырья при изучении возможности получения НСД путем увеличения глубины крекинга использовали прямогонный гудрон смеси западно-сибирских и башкирских нефтей с установок первичной перегонки нефти.

Увеличение глубины конверсии гудрона в процессе висбрекинга

Влияние глубины конверсии (суммарный выход газа и бензина) гудрона в процессе висбрекинга изучалось на одной из установок висбрекинга компании ПАО АНК “Башнефть”.

Оценка влияния глубины конверсии проводилась путем увеличения температуры нагрева сырья с 462 до 470 °С и варьировании расхода сырья в реакционной печи от 44 до 58 м³/ч в процессе висбрекинга гудрона. Опытный пробег осуществлялся при постоянном составе сырья. Для исключения влияния режима работы вакуумной колонны, исследование выполнялось при

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические характеристики, предъявляемые к нефтяным спекающим добавкам

Показатель	Оптимальное значение
Спекающая способность, ед., не ниже	50
Температура размягчения по КиШ, °С, не выше	115
Пенетрация при 50 °С, мм, не выше	10

ТАБЛИЦА 2

Физико-химические характеристики исходного вакуумного остатка висбрекинга

Показатель	Значение
Плотность, г/см ³	1.03
Вязкость условная при 80 °С, °ВУ	295
Температура вспышки в открытом тигле, °С	280
Содержание серы, мас. %	2.5
Температура начала кипения, °С	305
Пенетрация при 50 °С, мм	250
Температура размягчения по КиШ, °С	37

постоянных значениях остаточного давления в колонне (~40 мм. рт. ст.) и температуры в кубовой части колонны (~360 °С).

Глубокая вакуумная перегонка остатка висбрекинга

Наработка опытных образцов спекающих добавок путем глубокой вакуумной перегонки остатка висбрекинга производилось на лабораторной установке AutoMaxx 9400 (B/R Instrument, США) по стандарту ASTM D5236. Исходное сырье загружалось в куб автоматизированной установки вакуумной перегонки, затем подвергалось разгонке до получения остатков с н. к. 500+ и 540+ °С, после чего определялись основные физико-химические характеристики полученных ОГВП.

Был определен углеводородный состав полученных продуктов для оценки его изменения при перегонке под глубоким вакуумом и его влияния на свойства образованных продуктов.

Окисление вакуумных остатков висбрекинга

Изучена возможность получения спекающих добавок в процессе окисления вакуумных остатков висбрекинга. За основу взяли технологию получения битумов в процессе термоокисления остатков термического крекинга [2].

Процесс окисления проводился на лабораторной установке периодического действия при следующих параметрах: температура в реакционной зоне 230 °С, расход воздуха 5 л/мин, загрузка реактора 1.5 кг.

Контроль глубины окисления выполняли путем промежуточного отбора кубового остатка и определения его температуры размягчения по КиШ. Окисление продуктов производилось до получения остатков с температурой размягче-

ния по КиШ ~115 °С, при этом время пребывания сырья в реакторе было различным.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результат углубления термического крекинга сырья в процессе висбрекинга

Путем увеличения температуры нагрева сырья в печи и снижения расхода сырья в змеевике печи установки висбрекинга удалось получить остатки, обладающие физико-химическими характеристиками, приведенными в табл. 3.

С увеличением температуры крекинга и времени температурного воздействия более интенсивно протекают реакции крекинга, а также побочные реакции полимеризации и поликонденсации. Так, ароматические углеводороды превращаются в полициклические, полициклические, в свою очередь, – в смолы и далее в асфальтены. При этом растет их молекулярная масса, а значит, изменяются и остальные физико-химические характеристики [2]. Полученные данные свидетельствуют о возможности получения НСД в процессе висбрекинга, так как значения температуры размягчения, спекающей способности и пенетрации нескольких образцов образованных продуктов соответствуют требуемым характеристикам НСД.

Тем не менее, с увеличением температуры в печах и времени пребывания сырья в змеевиках повышается осаждение кокса на внутренних стенках змеевиков, трубопроводов и оборудования, что может привести к сокращению межремонтного пробега установок [2].

Результат глубокой вакуумной перегонки остатков висбрекинга

В табл. 4 приведены физико-химические характеристики исходного остатка, полученного

ТАБЛИЦА 3

Физико-химические характеристики вакуумных остатков различной глубины крекинга

Показатель	Значение				
Температура размягчения по КиШ, °С	86	108	115	125	126
Спекающая способность по методу Рога при массовом соотношении остатка и антрацита, ед.:					
1 : 5	89.9	89.6	96.3	94.7	98.5
1 : 7	65.0	71.9	78.5	73.1	82.8
Плотность, г/см ³	1.09	1.12	1.12	1.12	1.13
Содержание серы, мас. %	4.06	4.21	4.34	4.40	4.51
Пенетрация при 50 °С, мм	16	5	1	1	0

ТАБЛИЦА 4

Физико-химические характеристики остатков висбрекинга, полученных при различной глубине вакуумной перегонки

Показатель	Остаток висбрекинга		
	Исходный	Образец 1	Образец 2
Температура начала кипения, °С	305	500+	540+
Плотность, г/см ³	1.03	1.03	1.04
Температура размягчения по КиШ, °С	37	43	52
Пенетрация при 50 °С, мм	250	78	27
Выход продукта*, %	100.00	92.37	81.22
Компонентный состав:			
Парафино-нафтеновые углеводороды	13.60	15.70	12.70
Ароматические углеводороды:			
легкие	10.80	13.40	13.00
средние	4.70	5.60	6.20
тяжелые	35.80	30.50	32.40
Смолы 1	9.40	9.90	10.90
Смолы 2	22.20	21.20	20.10
Асфальтены	3.50	3.70	4.70

* Выход продукта определяли как отношение массы полученного остатка к массе исходного сырья.

на промышленной установке висбрекинга при остаточном давлении в вакуумной колонне, равном 40 мм рт. ст., а также вакуумных остатков с н. к. 500+ °С (образец 1) и 540+ °С (образец 2), полученных в лабораторных условиях при остаточном давлении в колонне, равном 1.4 и 1.1 мм рт. ст. соответственно.

При сравнении физико-химических характеристик полученных продуктов выяснили, что остатки висбрекинга с н. к. 500+ и 540+ °С не соответствуют требуемым показателям качества НСД (см. табл. 1).

Результат окисления вакуумных остатков висбрекинга

При окислении гудрона протекает множество реакций уплотнения: поликонденсация, окислительное дегидрирование, окислительная полимеризация, деалкилирование, крекинг с последующим уплотнением его продуктов. Цепочки превращений выглядят следующим образом: углеводороды → смолы → асфальтены → карбены → карбоиды; углеводороды → кислоты → оксикислоты → асфальтеновые кислоты [12]. Основные реакции, протекающие при окислении, приводят к увеличению молекулярной массы, поэтому окисление вакуумных остатков показало обнадеживающие результаты.

В зависимости от глубины вакуумной перегонки, при которой получены остатки, и началь-

ной температуры размягчения потребовалось от 6 до 6.5 ч для доведения их до состояния с требуемой температурой размягчения (~115 °С). Разность во времени окисления объясняется небольшим различием компонентного состава вакуумных остатков. Результаты анализа полученных продуктов представлены в табл. 5.

Окислению были подвергнуты исходное сырье и вакуумные остатки с н. к. 500+ и 540+ °С. Спекающие свойства окисленных остатков оценивались по методу Рога для предварительного определения возможности применения в качестве компонентов угольных шихт при производстве доменного кокса. Исследования спекающей способности проводились согласно ГОСТ 9318 при соотношении исследуемого образца и эталонного антрацита 1 : 5 (по массе). Полученные значения для всех исследуемых продуктов оказались достаточно высокими, а различия между значениями спекающих способностей продуктов – в пределах погрешности метода. Поэтому было принято решение для большей точности и наглядности изучить спекающую способность полученных продуктов при соотношении с эталонным антрацитом 1 : 7. Результаты исследований представлены в табл. 6.

Согласно полученным данным, окисленный промышленный вакуумный остаток процесса висбрекинга и окисленные ОГВП, полученные в лабораторных условиях, соответствуют требованиям, предъявляемым к НСД.

ТАБЛИЦА 5

Характеристики продуктов, полученных в процессе окисления различных остатков

Показатель	Время окисления			
	Исходный продукт			
Время окисления, ч	0	3	5	6
Температура размягчения по КиШ, °С	37	72	95	115
Пенетрация при 50 °С, мм	250	47	11	7
Остаток глубокой вакуумной перегонки (н. к. 500+ °С)				
Время окисления, ч	0	4.5	5.5	6.25
Температура размягчения по КиШ, °С	43	88	101	115
Пенетрация при 50 °С, мм	250	23	14	7
Остаток глубокой вакуумной перегонки (н. к. 540+ °С)				
Время окисления, ч	0	2	4.1	6.5
Температура размягчения по КиШ, °С	52	77	97	115
Пенетрация при 50 °С, мм	250	28	21	8

ТАБЛИЦА 6

Физико-химические характеристики окисленных продуктов

Показатель	Остаток висбрекинга после окисления		
	Исходный	н. к. 500+ °С	н. к. 540+ °С
Температура размягчения по КиШ, °С	115	115	115
Спекающая способность по методу Рога при массовом соотношении остатка и антрацита, ед:			
1 : 5	84.5	86.7	88.7
1 : 7	61.7	62.4	65.9
Пенетрация при 50 °С, мм	7	7	8

При сравнении окисленных ОГВП установили, что с увеличением глубины вакуумной перегонки остатков перед окислением повышается спекающая способность окисленных остатков: для соотношения 1 : 5 – с 84.5 до 88.7, для 1 : 7 – с 61.7 до 65.9. Можно предположить, что наибольшей ценностью для окисления обладают средние ароматические углеводороды и смолы. Чем их больше, тем быстрее и качественнее происходит окисление остатка висбрекинга.

Принимая во внимание небольшое различие во времени окисления и относительно небольшое различие в спекающей способности окисленных вакуумных остатков, можно сделать вывод о целесообразности предварительной глубокой вакуумной перегонки остатка висбрекинга.

Исходный продукт – компонент котельного топлива, полученный на промышленной установке висбрекинга, не обладает спекающими свойствами, так как при низкой конверсии гудрона в процессе висбрекинга в большей степени протекают реакции крекинга и в меньшей – реакции уплотнения.

Остаток глубокой вакуумной перегонки с н. к. 540+ °С, окисленный в лабораторных усло-

виях, обладает самой высокой спекающей способностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании сопоставления изученных способов производства НСД из остатка висбрекинга сделаны следующие выводы:

1. Получение НСД из остатка висбрекинга возможно двумя способами: увеличением глубины конверсии гудрона и окислением вакуумных остатков.

2. Без изменения глубины конверсии гудрона в процессе висбрекинга получение спекающих добавок глубокой вакуумной перегонкой невозможно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Филимонова И., Проворная И., Немов В., Дзюба Ю. Российская нефтепереработка на современном этапе развития // Нефтегазовая вертикаль. 2020. № 17. С. 8–20 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.ngv.ru/upload/iblock/21c/21ceae40b6fd8b48910474d200d51392.pdf> (дата обращения: 08.07.2021).

- 2 Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа: Гилем, 2002. 672 с.
- 3 Страхов В. М. Эффективный способ улучшения качества литейного и металлургического кокса // Черная металлургия. Бюлл. науч.-техн. и экон. информации. 2019. Т. 75, № 2. С. 147–153.
- 4 Унтербергер О. Г., Кошкарлов В. Я., Страхов В. М. Получение литейного кокса из шихты с участием нефтекоксовой мелочи // Кокс и химия. 1995. № 12. С. 13–17.
- 5 Кошкарлов В. Я., Вдовиченко Н. С., Кошкарлова М. Е. Использование нефтекоксовой мелочи в шихте для коксования // Кокс и химия. 1982. № 3. С. 25–26.
- 6 Вдовиченко Н. С., Кошкарлов В. Я., Кошкарлова М. Е. Исследование особенностей процесса коксования углей с нефтяным коксом // Кокс и химия. 1982. № 8. С. 14–17.
- 7 Дунцев Д. Ю., Зублев Д. Г., Тристан В. М., Сизов А. В., Бондарь О. В., Стахеев С. Г. Использование нефтяной коксующей добавки в качестве компонента шихты для коксования // Кокс и химия. 2014. № 8. С. 13–16.
- 8 Глянченко В. Д., Страхов В. М. Специальные виды кокса и заменители кокса для недоменных производств (обзор) // Кокс и химия. 2003. № 5. С. 18–23.
- 9 Терентьев В. А., Пишнограев С. Н., Сибатагуллин С. К. Теплообмен в доменной печи при работе на коксе, полученном из угольной шихты с нефтекоксовой мелочью // Материалы Междунар. конф. “Теплофизика и информатика в металлургии: Достижения и проблемы”, Екатеринбург, 20–21 апреля 2000 г. С. 89–95.
- 10 Хайрудинов И. Р., Жирнов В. С., Морозов А. Н. Проблемы создания производства нефтяных спекающих добавок в угольные шихты коксования // Нефтепереработка и нефтехимия. Науч.-техн. достижения и передовой опыт. 2006. № 3. С. 28–29.
- 11 Пат. RU 2636514 С1, 2017.
- 12 Производство окисленных битумов: Учеб. пособие / под ред. А. Ф. Кемалова, Р. А. Кемалова, Т. Ф. Ганиева. Казань: КГТУ, 2009. 96 с.