

УДК 665.63

А.Ю. Глухов, А.В. Журавлёв, Д.В. Григорьев, Р.В. Сюткин

ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез», Пермь, Россия

В.Г. Рябов

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НАТРИЯ
НА КОКСУЕМОСТЬ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ В ЗМЕЕВИКАХ
ПЕЧЕЙ НА УСТАНОВКЕ ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ
В ООО «ЛУКОЙЛ-ПЕРМНЕФТЕОРГСИНТЕЗ»**

Процесс коксования тяжелых нефтяных остатков – один из наиболее распространенных методов увеличения глубины переработки нефти. В качестве сырья данного процесса могут быть использованы различные тяжелые остаточные продукты нефтепереработки и нефтехимии, при этом состав и характеристики сырьевых компонентов в значительной степени определяют качество получаемых продуктов и технологичность процесса.

Одной из проблем, часто возникающей на установках замедленного коксования, является отложение кокса в змеевиках печей для нагрева сырья. Это приводит к повышению гидравлического сопротивления змеевика и требует в дальнейшем останковки печи для выполнения декоксования. Важным фактором, влияющим на интенсивность отложения кокса на стенках печных труб, является концентрация натрия в поступающем на коксование сырье.

Данная проблема особенно актуальна для ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез», поскольку основным компонентом сырья установок замедленного коксования (до 90 %) является гудрон установки АВТ-4, в котором содержится натрий, попадающий туда на стадии защелачивания исходной нефти, поступающей на переработку с целью нейтрализации содержащихся в ней коррозионно-активных компонентов. При существующей норме расхода щелочи 7–10 г/т нефти, содержание натрия в гудроне существенно превышает рекомендуемые значения для сырья коксования и составляет 30–35 ррт, что в итоге приводит к интенсивному коксоотложению в печах установки замедленного коксования.

Для изучения влияния натрия на коксуюемость такого гудрона и оценки уровня коррозии трубопроводов и конденсационно-холодильного оборудования потоков, выходящих с верха колонн атмосферной части, был проведен опытно-промышленный пробег. Во время данного пробега варьировались расходы гидроксида натрия для обработки нефти и нейтрализатора, подаваемого в шлемовые линии колонн атмосферной части. Одновременно с этим проводился аналитический контроль содержания коррозионно-агрессивных компонентов в дренажных водах сепараторов-водоотделителей для потоков с верха колонн атмосферной части, концентрации соединений азота в бензинах после данных сепараторов, скорости коррозии контрольных пластин из стали Ст20, а также коксуюемости гудрона и содержания в нем натрия.

Результаты исследований показали, что без существенного ухудшения качества продуктов и усиления коррозии возможно снижение расхода гидроксида натрия до 3 г/т нефти. Это позволило значительно снизить концентрацию натрия в гудроне (до 15–16 ppm) и, как следствие, увеличить срок непрерывной работы нагревательной печи установки замедленного коксования между процедурами декоксования змеевика в среднем на 80 суток.

***Ключевые слова:** установка замедленного коксования, коксообразование, гидроксид натрия, скорость коррозии стали, первичная переработка нефти.*

A.Yu. Glukhov, A.V. Zhuravlev, D.V. Grigorev, R.V. Syutkin

LLC «LUKOIL-Permnefteorgsintez», Perm, Russian Federation

V.G. Ryabov

Perm National Research Polytechnic University,
Perm, Russian Federation

**INFLUENCE OF SODIUM CONCENTRATION
IN THE FEEDSTOCK OF DELAYED COKER UNIT
AT OOO “LUKOIL-PERMNEFTEORGSINTEZ”
ON COKE FORMATION IN FURNACE COILS**

Coking of heavy oil residues is one of the most common methods of increasing the depth of oil refining. A variety of heavy residual petroleum products and petrochemicals can be used as the feedstock of cok-

ing. The feedstock composition and characteristics determine the quality of the products and the processability of the coking to a large extent.

Problem that often arises for the delayed coking is the deposition of coke in feedstock heating furnace coils. This leads to an increase in coil hydraulic resistance and further requires stopping the furnace to perform decoking. An important factor affecting the rate of coke deposition in furnace coils is the sodium concentration in the coking feedstock.

This problem is particularly important for the ООО «LUKOIL-Permnefteorgsintez», as the main component of the delayed coking unit feedstock (90 %) is a vacuum distillation residue from AVT-4 unit. This vacuum distillation residue contains sodium because of feed oil alkaline treatment in order to neutralize corrosive components. With the current consumption rate of alkali 7–10 g/t of oil, the sodium content in vacuum distillation residue greatly exceeds the recommended values for coking feedstock and is about 30–35 ppm, which ultimately leads to intense coke formation in furnace coils of delayed coker unit.

To study the effect of sodium on vacuum distillation residue coking rate and assess the level of pipeline and condensation-cooling equipment corrosion for feed from the top of the atmospheric columns, an experimental-industrial run was carried out. During this run consumption rate of sodium hydroxide for oil treatment and neutralizer for column overhead pipe injection were varied. At the same time an analytical control of corrosive components content in the drainage water from reflux drums of atmospheric columns, nitrogen compounds concentration in gasoline after these drums, the corrosion rate of the control plate of steel St20, as well as vacuum distillation residue coking rate and sodium content was performed.

The results of experimental-industrial run showed that consumption of sodium hydroxide may be reduced to 3 g/t of oil. This reduction had not resulted in significant deterioration in the products quality and corrosion enhancement. Possibility to considerably reduce the concentration of sodium in the vacuum distillation residue (up to 15-16 ppm), and prolong the continuous operation of the feedstock heating furnace of delayed coking unit between the coil decoking on average 80 days was shown.

Keywords: *delayed coker unit, coke formation, sodium hydroxide, steel corrosion speed, primary oil processing.*

Процесс коксования тяжелых нефтяных остатков – это процесс глубокого термического крекинга, который осуществляется при температурах от 450 до 550 °С и давлении от 1 до 6 кгс/см². При этом идет образование газообразных и жидких продуктов реакций деструкции, а также твердого продукта реакций поликонденсации и глубокого уплотнения – углеродистого осадка или кокса.

В качестве сырья данного процесса могут быть использованы тяжелые остаточные продукты атмосферно-вакуумной перегонки нефти, асфальты деасфальтизации гудрона, экстракты с установок селективной очистки масел, крекинг-остатки и смолы пиролиза.

Поскольку исходное сырье, поступающее на установку коксования, представляет собой смесь тяжелых остаточных продуктов, богатых смолами и асфальтенами, имеется большая вероятность, что при высокой температуре оно начнет коксоваться уже в змеевиках печей нагрева до поступления в коксовые камеры. Это, в свою очередь, приведет к повышению гидравлического сопротивления змеевика за счет коксовых отложений и потребует в дальнейшем остановки печи для выполнения декоксования – паровыжиг кокса или его механического удаления с внутренней поверхности нагревательных труб [1–3].

Одним из факторов, влияющих на интенсивность отложения кокса на стенках печных труб, а значит, и на продолжительность непрерывной работы печи, является концентрация натрия в поступающем на коксование сырье [4].

Основной вред от наличия натрия в сырье процесса коксования заключается в том, что данный элемент катализирует реакции коксования. При содержании натрия в сырье свыше 15 ppm (0,0015 мас. %) отложение кокса на стенках труб заметно интенсифицируется. В частности об этом говорят данные, предоставленные компанией «ABB Lummus» (рис. 1), из которых видно, что при увеличении концентрации натрия в сырьевой смеси установки замедленного коксования наблюдается существенное сокращение продолжительности непрерывной работы печи [5].

Данная проблема особенно актуальна для ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез», поскольку основным компонентом сырья установок замедленного коксования (до 90 %) является гудрон установки АВТ-4, в котором содержится натрий, попадающий туда на стадии защелачивания исходной нефти, поступающей на переработку с целью нейтрализации содержащихся в ней коррозионно-активных компонентов (меркаптанов, хлористых и сернистых соединений). Образующиеся при этом соли натрия концентрируются в итоге в кубовом остатке вакуумной колонны – гудроне. Несмотря на то, что ведется поиск альтернативных реагентов для обработки нефти [4, 6], на данный момент для этой цели на большинстве предприятий применяется гидроксид натрия.

Исходная норма расхода щелочи для установки АВТ-4 в ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» составляла 7 г/т сырья для нефтей Западной Сибири и Каменного Лога, и 10 г/т сырья для нефтей Кунгу-

ра и Северокамска. При таком уровне подачи щелочи содержание натрия в гудроне существенно превышает рекомендуемые значения для сырья коксования и составляет 30–35 ppm (0,0030–0,0035 мас. %).

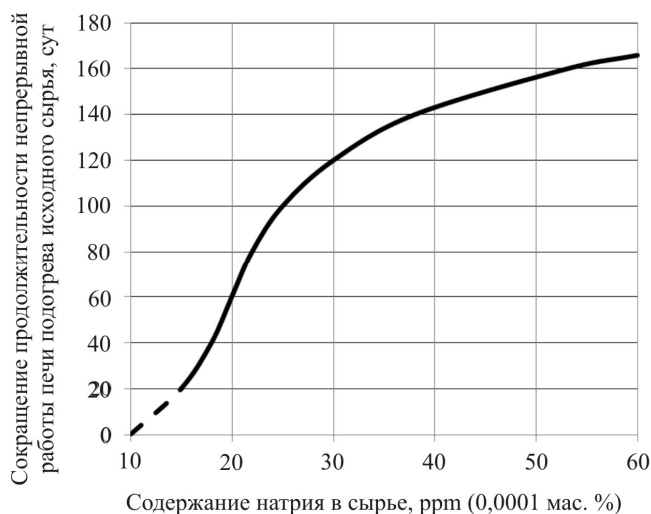


Рис. 1. Зависимость сокращения продолжительности непрерывной работы печи на установке замедленного коксования от содержания натрия в сырье

Для изучения влияния натрия на коксуюемость такого гудрона и оценки уровня коррозии трубопроводов и конденсационно-холодильного оборудования потоков, выходящих с верха колонн атмосферной части, был проведен опытно-промышленный пробег в течение 4 месяцев (сентябрь–декабрь). Во время данного пробега проводился аналитический контроль содержания коррозионно-агрессивных компонентов в дренажных водах сепараторов-водоотделителей Е-1 и Е-2 для потоков с верха колонн атмосферной части, концентрации соединений азота в бензинах после данных сепараторов, а также коксуюемости гудрона и содержания в нем натрия. Сепаратор Е-1 разделяет воду, бензин и несконденсированные газы после системы конденсации потока с верха отбензинивающей колонны, а сепаратор Е-2 – с верха основной атмосферной колонны.

Кроме того, на каждом этапе пробега выполнялся замер скорости коррозии по контрольным образцам из Ст20 с помощью коррозионных зондов, установленных на линиях бензина перед сепараторами.

Опытно-промышленный пробег проводился в 5 этапов. Результаты анализов контролируемых показателей (диапазоны измеренных значений) на первых трех этапах пробега представлены в табл. 1.

Таблица 1

Диапазоны значений контролируемых показателей на различных этапах опытно-промышленного пробег

Обозначение сепаратора	Показатель рН кислой воды из сепаратора	Концентрация компонентов в кислой воде из сепаратора, мг/дм ³			Скорость коррозии пластины на линии перед сепаратором, мм/год	Содержание азота в бензине, ррп	Коксуемость гудрона, мас. %	Содержание натрия в гудроне, ррп
		растворенное железо	общее железо	хлорид-ионы				
1-й этап опытно-промышленного пробег. Расход гидроксида натрия – 7 г/т нефти								
Е-1	7,4-8,5	0,4-1,7	0,6-2,1	0,1-0,9	13-61	0,025	0,15-0,52	27-30
Е-2	7,2-8,6	0,2-1,4	0,4-3,0	0,8-4,7	32-92	0,024	0,25-0,47	
2-й этап опытно-промышленного пробег. Расход гидроксида натрия – 5 г/т нефти								
Е-1	7,1-8,5	0,3-1,5	0,4-1,6	0,1-0,6	16-29	0,057	0,19-0,35	20-23
Е-2	7,4-8,3	0,2-0,5	0,2-0,9	0,4-2,8	35-246	0,032	0,18-0,31	
3-й этап опытно-промышленного пробег. Расход гидроксида натрия – 3 г/т нефти								
Е-1	7,1-7,9	0,1-0,6	0,2-2,0	0,1-0,8	16-26	0,162	0,20-0,45	15-16
Е-2	7,5-8,3	0,2-0,6	0,3-1,1	0,3-2,8	32-262	0,021	0,18-0,24	

Контрольный пробег – 1-й этап испытаний. Расход щелочи на данном этапе составил 7 г/т нефти согласно действующим нормам. Анализируя представленные результаты, можно заключить, что низкий уровень хлоридов в дренажных водах сепараторов (согласно данным компании Nalco, в кислых водах допустимая концентрация хлоридов составляет не более 10 ppm), а также их повышенная кислотность (рекомендуемое компанией Clariant значение pH в данном случае составляет 5,5–6,5) указывает на возможность снижения расхода щелочи.

На 2-м этапе пробега расход щелочи был снижен до 5 г/т нефти. Как видно из приведенных значений диапазонов анализируемых показателей (см. табл. 1), снижения показателя pH у дренажных вод сепараторов на данном этапе не произошло. Скорость коррозии контрольных пластин из Ст20, установленных на линиях перед сепараторами, возросла и даже превысила допустимую норму для тонкостенного оборудования (не более 0,05 мм в год) в соответствии с РТМ 26-02-39–84 «Методы защиты от коррозии и выбор материалов для основных элементов и узлов аппаратов установок подготовки и первичной переработки нефти».

В то же время с учетом невысокого содержания хлоридов и железа в кислых водах сепараторов было принято решение по дальнейшему снижению подачи раствора щелочи на третьем этапе опытно-промышленного пробега до 3 г/т нефти.

Как и на предыдущем этапе, при данном расходе щелочи показатель pH кислых вод сепараторов оказался выше рекомендованных значений. Скорость коррозии контрольных пластин на линии перед сепаратором Е-1 в 3,2 раза превысила норму. Однако на данном этапе была достигнута рекомендуемая концентрация натрия в гудроне (порядка 15 ppm). Кроме того, несмотря на высокую скорость коррозии контрольных пластин, содержание железа, хлоридов и сульфидов в кислых водах сепараторов осталось на относительно низком уровне.

При проведении 4-го этапа испытаний была поставлена задача приведения кислотности дренажной воды сепаратора Е-1 к рекомендуемому диапазону показателя pH 5,5–6,5, поскольку в данных условиях скорость коррозии стали в среде, содержащей HCl и H₂S должна быть минимальной (рис. 2).

Для снижения pH дренажной воды с Е-1 была полностью остановлена подача нейтрализатора в шлем отбензинивающей колонны, однако это не привело к существенному снижению показателя pH, который остался на уровне 7,5–7,6.

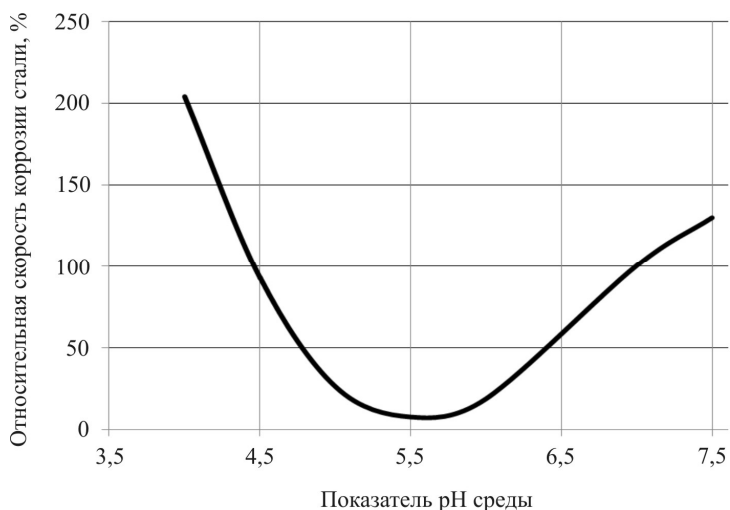


Рис. 2. Зависимость относительной скорости коррозии стали в среде, содержащей HCl и H₂S, от показателя pH (скорость коррозии при показателе pH, равном 7, принята за 100 %)

Следующим шагом, направленным на снижение pH воды с E-1, было уменьшение подачи щелочи до 1 г/т нефти. Но и данные меры не дали требуемого эффекта (табл. 2). Не оказала существенного влияния на кислотность вод и полная остановка подачи гидроксида натрия.

Таблица 2

Значения pH кислых вод с сепараторов E-1 и E-2 при подаче щелочи 1 г/т нефти и без добавления щелочи в нефть

Дата отбора	Значения показателя pH кислых вод	
	сепаратора E-1	сепаратора E-2
Расход щелочи 1 г/т нефти		
18 октября	7,35	8,19
20 октября	6,71	7,09
21 октября	7,27	8,02
Без подачи щелочи		
25 октября	7,35	7,79
26 октября	7,38	7,91
29 октября	7,28	7,84

Выполненные анализы кислых вод сепараторов E-1 и E-2, отобранных во время проведения 4-го этапа пробега (табл. 3), показали, что при снижении подачи щелочи до 1 г/т нефти содержание хлоридов в кислой воде сепаратора E-2 становится выше допустимого уровня.

Таблица 3

Содержание хлоридов в водах сепараторов Е-1 и Е-2 при подаче щелочи 1 г/т нефти

Дата отбора	Содержание хлоридов в кислой воде, мг/дм ³	
	сепаратора Е-1	сепаратора Е-2
20 октября	4,5	18,9
21 октября	3,6	38,6

Снизить содержание хлоридов в кислых водах сепараторов можно за счет увеличения расхода нейтрализатора, подаваемого в шлемовые линии колонн атмосферной части. Однако это приведет к дополнительному росту рН данных вод и повышению затрат по причине использования более дорогостоящего, по сравнению со щелочью, реагента.

На основе результатов 3-го и 4-го этапов опытно-промышленного пробега было принято решение о снижении нормы подачи щелочи на установке АВТ-4 на 5-м этапе пробега до 3 г/т нефти. Данная дозировка позволяет существенно снизить содержание натрия в гудроне до значений, рекомендуемых для сырья установок замедленного коксования. При этом расход ингибитора коррозии «Додиген 481», подаваемого в шлемовые трубы колонн атмосферной части, сохранился на прежнем уровне – 15 ppm на бензин.

Анализ скорости коррозии контрольных пластин из стали Ст20 на данном этапе пробега показал, что в первые 4–5 дней данная скорость весьма значительна, однако после истечения указанного времени на поверхности пластин образуется относительно устойчивый слой ингибитора и коррозия замедляется до уровня, полностью соответствующего требованиям для тонкостенного оборудования (0,023–0,035 мм/год при норме не более 0,050 мм/год).

Для оценки влияния снижения нормы подачи гидроксида натрия на скорость коррозии теплообменного оборудования был выполнен анализ на содержание железа в гудроне, покидающем установку. Полученные результаты показали, что концентрация железа не претерпела существенных изменений (по сравнению с подачей щелочи на уровне 7 г/т нефти) и составила 26,5–30,1 ppm.

Таким образом, снижение расхода гидроксида натрия с 7 до 3 г/т нефти позволило значительно снизить концентрацию натрия в гудроне (до 15–16 ppm), и, как следствие, срок непрерывной работы нагревательной печи установки замедленного коксования между процедурами декоксования змеевика увеличился в среднем на 80 суток.

Список литературы

1. Lieberman N. Troubleshooting Process Operations. – PennWell Corp., 2009. – 630 p.
2. Wright B. Reducing fouling in delayed coker heaters // *Hydrocarbon Processing*. – 2007. – Vol. 12, no. 10. – P. 31–36.
3. Мухамадеев Д.Х., Валявин Г.Г., Запорин В.П. Способы очистки печных труб установок замедленного коксования от коксовых отложений // *Нефтегазовое дело: электрон. науч. журн.* – 2014. – № 2. – С. 166–180.
4. Новая технология защелачивания обессоленной нефти. Результаты опытно-промышленных испытаний / Ф.М. Хуторянский, М.М. Гоев, Н.Д. Сергиенко, Н.А. Воронина // *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний.* – 2007. – № 7. – С. 22–25.
5. Advances in delayed coking heat transfer equipment / К.А. Catala, M.S. Karrs, G. Sieli, A.A. Faegh // *Hydrocarbon Processing*. – 2009. – Vol. 88, no. 2. – P. 45–54.
6. Хуторянский Ф.М., Гоев М.М. Технология защелачивания обессоленной нефти (история, современное состояние, пути совершенствования) // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт.* – 2011. – № 4. – С. 15–23.

References

1. Lieberman N. Troubleshooting Process Operations. PennWell Corp., 2009. 630 p.
2. Wright B. Reducing fouling in delayed coker heaters. *Hydrocarbon Processing*, 2007, vol. 12, no. 10, pp. 31-36.
3. Mukhamadeev D.Kh., Valyavin G.G., Zaporin V.P. Sposoby oshistki pechnykh trub ustanovok zamedlennogo koksovaniya ot koksovykh otlozhenij [Methods of furnace coil coke deposit cleaning in delayed coker unit]. *Elektronnyj nauchnyj zhurnal «Neftegazovoe delo»*, 2014, no. 2, pp. 166–180.
4. Khutoryanskij F.M., Goev M.M., Sergienko N.D., Voronina N.A. Novaya tekhnologiya zashchelachivaniya obessolennoj nefti. Rezultaty opytno-promyshlennykh ispytaniy [New oil alkaline treatment technology. Results of pilot tests]. *Mir nefteproduktov. Vestnik neftyanykh kompanij*, 2007, no. 7, pp. 22–25.

5. Catala K.A., Karrs M.S., Sieli G., Faegh A.A. Advances in delayed coking heat transfer equipment. *Hydrocarbon Processing*, 2009, vol. 88, no. 2, pp. 45–54.

6. Khutoryanskij F.M., Goev M.M. Tekhnologiya zaschelachivaniya obessolennoj nefti (istoriya, sovremennoe sostoyanie, puti sovershenstvovaniya [Desalted oil alkaline treatment technology (past, present, enhancement ways)]. *Neftepererabotka i neftekimiya. Nauchno-tekhnicheskie dostizheniya i peredovoj opyt*, 2011, no. 4, pp. 15–23.

Получено 15.10.2015

Об авторах

Глухов Алексей Юрьевич (Пермь, Россия) – ведущий инженер-технолог опытно-исследовательского цеха ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» (614055, г. Пермь, ул. Промышленная, 84, e-mail: lukpnos@pnos.lukoil.com).

Журавлёв Александр Вадимович (Пермь, Россия) – главный инженер топливного производства ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» (614055, г. Пермь, ул. Промышленная, 84, e-mail: lukpnos@pnos.lukoil.com).

Григорьев Дмитрий Вячеславович (Пермь, Россия) – ведущий специалист по техническому развитию топливного производства ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» (614055, г. Пермь, ул. Промышленная, 84, e-mail: lukpnos@pnos.lukoil.com).

Сюткин Роман Вячеславович (Пермь, Россия) – инженер-технолог специализированной лаборатории отдела технического надзора ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» (614055, г. Пермь, ул. Промышленная, 84, e-mail: lukpnos@pnos.lukoil.com).

Рябов Валерий Германович (Пермь, Россия) – доктор технических наук, профессор, декан химико-технологического факультета Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: rvg@pstu.ru).

About the authors

Aleksej Yu. Glukhov (Perm, Russian Federation) – Senior Process Engineer, R&D Department, LLC “LUKOIL-Permnefteorgsintez” (84, Promyshlennaya str., Perm, 614055, Russian Federation; e-mail: lukpnos@pnos.lukoil.com).

Aleksandr V. Zhuravlev (Perm, Russian Federation) – Chief Engineer, Fuel Production Department, LLC “LUKOIL-Permnefteorgsintez” (84, Promyshlennaya str., Perm, 614055, Russian Federation; e-mail: lukpnos@pnos.lukoil.com).

Dmitrij V. Grigorev (Perm, Russian Federation) – Senior Technical Development Specialist, Fuel Production Department, LLC “LUKOIL-Permnefteorgsintez” (84, Promyshlennaya str., Perm, 614055, Russian Federation; e-mail: lukpnos@pnos.lukoil.com).

Roman V. Syutkin (Perm, Russian Federation) – Process Engineer, Specialized Laboratory of Technical Supervision, LLC “LUKOIL-Permnefteorgsintez” (84, Promyshlennaya str., Perm, 614055, Russian Federation; e-mail: lukpnos@pnos.lukoil.com).

Valerij G. Ryabov (Perm, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Professor, Dean of Chemical technology faculty, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: rvg@pstu.ru).