

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **029307**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2018.03.30

(51) Int. Cl. *C10B 57/00* (2006.01)

(21) Номер заявки
201491492

(22) Дата подачи заявки
2012.02.09

**(54) СИСТЕМЫ И СПОСОБЫ ПЕНОГАШЕНИЯ ДЛЯ СПОСОБОВ ПЕРЕРАБОТКИ
УГЛЕВОДОРОДОВ**

(43) **2015.01.30**

(56) US-A1-20050109675

(86) PCT/US2012/024461

US-A-5922191

(87) WO 2013/119237 2013.08.15

US-A-3730894

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

US-A1-20100247909

**БЕКТЕЛ ГИДРОКАРБОН
ТЕКНОЛОДЖИ СОЛУШЕНЗ, ИНК.
(US)**

US-A-4853106

US-B1-6251146

US-A1-20040195150

US-A-4612109

(72) Изобретатель:

Баркер Крейг Т. (US)

US-A1-20100038263

US-A1-20090011241

US-A1-20080119573

US-A-5587004

(74) Представитель:

**Хмара М.В., Липатова И.И.,
Новоселова С.В., Дощечкина В.В.,
Пантелеев А.С., Ильмер Е.Г., Осипов
К.В. (RU)**

(57) Способы пеногашения в способах переработки углеводородов включают этапы обеспечения пеногасителем и введения пеногасителя в процесс переработки углеводородов с целью ингибирования или регулирования пенообразования в процессе переработки углеводородов. В частности, данные способы можно применять в способах коксования, в отношении пенообразования в коксовых барабанах особенно. В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения пеногасители могут содержать множество углеродных наночастиц. В определенных вариантах осуществления настоящего изобретения антифрикционные присадки могут содержать высокомолекулярные алканы. Преимущества включают, помимо прочего, более эффективное ингибирование пенообразования, более эффективное снижение уровня загрязнения продукта или предотвращение загрязнения продукта, более эффективное снижение уровня отравления катализатора или предотвращение отравления катализатора, увеличение объема нефтеперерабатывающего производства, расшивку узких мест установки коксования, а также снижение затрат и последствий применения чрезмерного количества антивспенивателя.

029307 B1

029307 B1

Область техники

В целом, изобретение относится к системам и способам пеногашения для способов переработки углеводородов. В частности, настоящее изобретение относится к ингибированию или регулированию пенообразования в процессе переработки углеводородов.

Предшествующий уровень техники

Как правило, образование пены в процессе переработки углеводородов нежелательно, так как обычно негативно влияет на эффективность процесса переработки углеводородов. Примером процесса переработки углеводородов, на котором нежелательное образование пены сказывается очень негативно, может послужить процесс коксования.

Коксование представляет собой один из давно применяемых способов нефтепереработки. Назначение установки по коксованию состоит в том, чтобы преобразовать тяжелые нефтяные остатки (например, смолу, асфальт и прочее) в более легкие и более ценные продукты для компаундирования моторного топлива. Коксование в нефтепереработке представляет собой контролируемый процесс термического крекинга с жесткими условиями протекания. Это процесс, при котором высокомолекулярные углеводородные остатки (обычно из куба колонны вакуумной разгонки на установке переработки сырой нефти) крекируют или разбивают на более мелкие и более ценные углеводороды.

Коксование осуществляется путем воздействия на сырье экстремально высокой температурой приблизительно в 950°F (510°C), что инициирует процесс крекинга. Легкие углеводороды, образовавшиеся в результате крекинга, испаряются и отделяются в стандартном ректификационном оборудовании. Остающееся после крекинга вещество является коксом, который представляет собой почти чистый углерод. Помимо кокса, который ценится в металлургической промышленности в производстве электродов, топливного кокса, диоксида титана и прочего, продукты с установки по коксованию включают газ (нефтезаводское топливо и сжиженный нефтяной газ), нестабильный газовый бензин, легкий газойль и тяжелый газойль.

Львиная доля всех заводов по коксованию в мире представлена установками замедленного коксования. Замедленное коксование можно представить как непрерывный периодический процесс. В данном процессе используются сдвоенные коксовые барабаны. Один барабан (активный барабан) используется в качестве реакционного сосуда для термического крекинга нефтяных остатков. Данный активный барабан медленно заполняется коксом по мере протекания процесса крекинга. В то время как данный барабан заполняется коксом, из второго барабана (неактивного барабана) кокс удаляется. Размеры коксовых барабанов подогнаны таким образом, что ко времени заполнения активного барабана коксом, неактивный барабан пуст. Тогда технологический процесс переключается на пустой барабан, который становится активным барабаном. Полный барабан становится неактивным барабаном и опустошается или декоксуется. Переключая таким образом технологический процесс с одного барабана на другой и обратно, операция по коксованию может продолжаться непрерывно.

После нагрева в печи прямого нагрева нефть поступает в куб активного коксового барабана. Крекированные легкие углеводороды поднимаются к верху барабана, откуда удаляются и поступают в ректификационную колонну для отделения. Более тяжелые углеводороды остаются в барабане, где из-за поддерживаемой высокой температуры крекируются до кокса.

Одной из проблем, часто встречающихся в процессе коксования, является образование пены в коксовых барабанах. В процессе коксования образование пены происходит из-за выделяющихся в жидкости молекул газа. Пенообразование представляет собой функцию многих переменных, включая поверхностное натяжение, давление, вязкость и другие свойства газожидкостной системы. Несмотря на то что пенообразование в водных системах широко изучается, о регулировании пенообразования в органических системах известно относительно немного. Данная проблема пенообразования стоит особенно остро на последних этапах цикла заполнения или в случае сбрасывания давления в коксовом барабане до завершения коксования. Пенообразование доставляет особые проблемы из-за возможного уноса пены, что может привести к забиванию шлемовых трубопроводов и риску потерять прибыль из-за необходимости их чистить. Также пенообразование в коксовых барабанах уменьшает в барабанах пространство, занимаемое непосредственно реакцией коксования, что в конечном итоге снижает общий объем произведенной продукции.

Стандартные подходы к решению проблемы пенообразования в коксовых барабанах обладают рядом существенных недостатков. Один из подходов к решению данной задачи - просто сократить объемы производства, чтобы ограничить пенообразование. Очевидно, что данный подход невыгоден, т.к. общий объем производства снижается. Также можно увеличить температуру, но таким образом сокращается продолжительность работы коксовой печи, так как уровень загрязнения печных труб увеличивается, что, к сожалению, приводит к более частым простоям печи из-за необходимости чистить печные трубы.

Другие подходы к проблеме уменьшения пенообразования включают введение какого-либо соединения на основе силикона (например, полидиметилсилоксановых соединений). Известно, что чрезмерное применение данных соединений на основе силикона отравляет используемые на последующих этапах технологического процесса катализаторы гидроочистки. Отравление катализатора является серьезной проблемой, так как регенерировать катализатор невозможно. Действительно, замену отравленного ката-

лизатора следует производить, вывести установку гидроочистки из эксплуатации, что требует дорогостоящего останова не только самой установки гидроочистки, но и, возможно, других установок нефтеперерабатывающего комплекса. Известно, что соединения на основе силикона, вводимые первыми, со временем разлагаются и теряют свою эффективность, приводя таким образом к образованию отходов из-за постоянно требующегося добавления соединений на ключевых этапах цикла коксования.

Образование пены в коксовых барабанах можно обнаружить при наличии соответствующих индикаторов. Однако если быстро не принять соответствующих мер, то ко времени обнаружения пенообразования будет уже слишком поздно пытаться предотвратить нежелательный унос пены или засорение шлемовых трубопроводов.

Сущность изобретения

Изобретение отвечает вышеобозначенным потребностям и устраняет один или более недостатков предшествующего уровня техники посредством ингибирования или регулирования пенообразования в процессе переработки углеводородов.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения предлагается способ пеногашения в способе коксования, включающий этапы обеспечения пеногасителя, где пеногаситель представляет собой множество углеродных наночастиц, и введения пеногасителя в процесс коксования.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения предлагается способ пеногашения в способе коксования, включающий этапы обеспечения антифрикционной присадки, где антифрикционная присадка включает поли-альфа-олефин, или полиметакрилат, или ультравысокомолекулярный алкан, и введения антифрикционной присадки в процесс коксования.

Способ пеногашения в процессе коксования, включающий этапы обеспечения пеногасителя, где пеногаситель представляет собой множество углеродных наночастиц, или антифрикционной присадкой, и введения пеногасителя в процесс коксования.

Прочие аспекты, преимущества и варианты осуществления настоящего изобретения станут очевидны специалистам в данной области из следующего описания различных вариантов осуществления настоящего изобретения и прилагающейся фигуры.

Краткое описание фигур

Изобретение раскрывается ниже со ссылкой на сопутствующие фигуры, где схожие элементы имеют схожие числовые обозначения и где на фигуре иллюстрируется способ коксования в соответствии с настоящим изобретением.

Подробное описание предпочтительных вариантов осуществления изобретения

Объект настоящего изобретения описан конкретно, однако само описание не подразумевает ограничение объема изобретения. Таким образом, объект настоящего изобретения может быть осуществлен и другими способами с целью включить различные этапы или комбинации этапов, аналогичных раскрытым в настоящем документе, в купе с другими существующими или будущими технологиями. Более того, несмотря на то что термин "этап" может использоваться в настоящем документе для описания разных составляющих применяемых способов, данный термин не следует интерпретировать как подразумевающий какой-либо определенный порядок следования среди или между различных описанных здесь этапов, если в описании конкретно не оговаривается какой-либо конкретный порядок следования. Несмотря на то что настоящее изобретение можно применять на установках коксования в нефтяной и газовой промышленности, оно этим не ограничивается и может также применяться в нефтяной и газовой промышленности при добыче нефти и газа, где пенообразование представляет собой проблему, а также в других отраслях для достижения аналогичных результатов.

Способы пеногашения в способах переработки углеводородов включают этапы обеспечения пеногасителя и введения пеногасителя в процесс переработки углеводородов с целью ингибирования или регулирования пенообразования в процессе переработки углеводородов. Раскрытые в настоящем документе способы могут быть особенно полезными применительно к процессу коксования, в частности пенообразованию в коксовых барабанах. Для удобства используемый в настоящем документе термин "пеногаситель" обозначает как пеногасители, так и противовспениватели, которые уменьшают количество пены или, в первую очередь, предотвращают пенообразование.

В определенных вариантах осуществления настоящего изобретения пеногасители могут содержать множество углеродных наночастиц. В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения антифрикционные присадки могут содержать высокомолекулярные алканы. Более подробное описание прочих опциональных вариантов осуществления и отличительных признаков настоящего изобретения приводится ниже.

Преимущества способов настоящего изобретения включают помимо прочего более эффективное ингибирование пенообразования, более эффективное снижение уровня загрязнения продукта или предотвращение загрязнения продукта, более эффективное снижение уровня отравления катализатора или предотвращение отравления катализатора, увеличение объема нефтеперерабатывающего производства, расшивку узких мест установки коксования, а также снижение затрат и последствий применения чрезмерного количества пеногасителя.

Теперь более подробно рассмотрим те варианты осуществления настоящего изобретения, один или более примеров которых проиллюстрированы на сопутствующем чертеже. Каждый пример приводится в качестве разъяснения изобретения, не ограничивая его объем. Для специалистов в данной области очевидно, что в пределах объема настоящего изобретения могут применяться различные модификации и вариации. Например, признаки, проиллюстрированные или описанные как часть одного варианта осуществления настоящего изобретения, могут применяться в другом варианте осуществления настоящего изобретения и привести в результате к третьему варианту осуществления настоящего изобретения. Таким образом, цель настоящего изобретения - охватить такие модификации и вариации, которые подпадают под объем изобретения. На фиг. 1 проиллюстрирован пример технологической схемы части процесса коксования в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения. В процессе замедленного коксования 100 обычно задействованы ректификационная колонна 120, коксовая печь 140, а также коксовые барабаны 150А и 150В. Процесс коксования 100 начинается с подачи тяжелых нефтяных фракций 121 в ректификационную колонну 120.

Легкие газы удаляют из ректификационной колонны 120 верхом, через шлемовую трубу 123. Более тяжелые материалы, такие как бензин, легкий газойль и тяжелый газойль удаляют из ректификационной колонны 120 через трубопроводные линии 126, 127 и 128 соответственно. Легкий газойль коксования (LCGO) или тяжелый газойль коксования (HCGO) можно смешивать с потоком сырья 121 с целью уменьшить вязкость смеси, чтобы смесь легче перерабатывалась и закачивалась на установку замедленного коксования. Используемый в качестве разжижителя тяжелый газойль, содержащийся в газообразных выбросах коксовых барабанов, за время второго прохода через установку коксования сильно не коксуется, поэтому рециркулируется по системе, удерживая вязкость на более низком уровне, чем она была бы в противном случае.

Вся смесь или некоторые порции смеси из остатков нефти и тяжелого газойля, выходящие из ректификационной колонны 120 по линии 125, поступают в коксовую печь 140. Обычно данную смесь из слабо крекированной нефти и тяжелого газойля нагревают в коксовой печи 140 до температур в пределах от приблизительно 875°F (468°C) до приблизительно 975°F (524°C) при давлении от приблизительно атмосферного до приблизительно 250 фунт/дюйм² изб (1,72 МПа). Нагретая смесь из слабо крекированной нефти и тяжелого газойля, выходящая из коксовой печи 140, или вся смесь, затем подается в качестве сырья в коксовые барабаны 150А или 150В по линиям 151, 151А и 151В. Коксовые барабаны 150А и 150В работают в переменном режиме коксования/декоксования от приблизительно 8 до приблизительно 100 ч. Пока один барабан заполняется коксом, из другого барабана кокс удаляется.

Пары с верха коксовых барабанов по линиям 156А или 156В поступают в ректификационную колонну 120, где разделяются на различные фракции, как описывалось выше. Не полностью закоксованный кокс, удаляемый из коксовых барабанов по линиям 153А и 153В, затем перерабатывается (не отмечено), чтобы получить прокаленный кокс.

Несмотря на то что возможны многие вариации данного процесса коксования 100, для промышленной установки данный тип операции является типовым. Это всего лишь иллюстрация процесса коксования, не ограничивающая объем настоящего изобретения.

Как указывалось выше, пенообразование, в частности пенообразование в одном или более коксовых барабанов, является часто встречающейся проблемой в процессе коксования. В определенных вариантах осуществления настоящего изобретения пеногаситель можно вводить в процесс коксования, например, через линию 110А, для смешения с сырьем для коксования в первую линию подогретого разжижителя 151. Хотя пеногаситель можно вводить на любом этапе процесса до коксовых барабанов 150А и 150В, другой пример альтернативного варианта введения пеногасителя включает введение в коксовые барабаны 150А и 150В через линии 110В. Пеногаситель можно также вводить до коксовой печи 140 через линию 110С в том случае, если его эффективность сильно не упадет и он не вызовет сильного загрязнения коксовой печи 140.

В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения пеногаситель содержит множество углеродных наночастиц. Но данные частицы могут представлять собой субмикронные частицы. Одним из преимуществ использования углеродных наночастиц является то, что любые углеродные наночастицы, остающиеся в продукте коксования, не скажутся на продукте отрицательно. Размер углеродных наночастиц для уменьшения пенообразования в процессе коксования может быть любым. Также углеродные наночастицы могут иметь любую одну или более форм, включая нановолокна, одностенные нанотрубки, многостенные нанотрубки, частицы правильной формы, частицы неправильной формы или графен. Примеры подходящих размеров углеродных наночастиц включают частицы диаметром меньше 100 нм. Количество углеродных наночастиц, добавляемых в процесс коксования, может составлять от приблизительно 10 до приблизительно 2000 мас.ч./млн углеродных наночастиц относительно сырья коксовой установки.

Считается, что пеногаситель воздействует на поверхность раздела фаз газ-жидкость, снижая поверхностное натяжение жидкости.

Для улучшения транспортировки пеногасителя в его жидком виде можно растворить или диспергировать пеногаситель в жидкости-носителе. Предпочтительными жидкостями-носителями являются лю-

бые жидкости, которые могут использоваться в процессе коксования, и которые не вступают в нежелательную химическую реакцию с пеногасителем. В качестве примера подходящих жидкостей-носителей можно привести керосин, бензин, легкий газойль коксования, тяжелый газойль коксования, легкий рецикловый газойль или любую их комбинацию. Как альтернативный вариант, в качестве жидкостиносителя может выступать углеводород, точка кипения которого меньше приблизительно 1000°F (538°C).

Пеногаситель, или жидкий пеногаситель, можно, по желанию, вводить в процесс коксования непрерывно, периодически или полунепрерывно. В определенных вариантах осуществления настоящего изобретения пеногаситель вводится во время последней половины цикла заполнения примерно за час до того, как пена достигнет высокого уровня в коксовом барабане. По желанию в коксовые барабаны 150А и 150В можно установить индикаторы пены 157А, 157В с целью обнаружения пенообразования. Таким образом, обнаружение пены может указывать на необходимость добавить пеногасителя. Подобные приборы обнаружения пенообразования включают помимо прочего, уровнемеры, такие как, например, радиометрические датчики уровня с использованием гамма-излучения, радиолокационные уровнемеры или любые другие наружные уровнемеры, которые не будут забиваться твердым коксом. Затем уже по ходу процесса коксования можно вводить в процесс эффективное количество углеродных наночастиц, т.е. то количество углеродных наночастиц, которое требуется, чтобы значительно замедлить пенообразование в одном или более коксовых барабанов.

В тех случаях, когда пеногаситель содержит углеродные наночастицы, углеродные наночастицы могут иметь форму пластинок, обрезков, волокон, хлопьев, лент, стержней, полос, сфероидов, цилиндрических бусин, тороидов, гранул, таблеток или любую комбинацию вышеперечисленного.

В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения пеногаситель практически не содержит никаких компонентов, которые могли бы негативно повлиять на продукт коксования или любой катализатор, используемый для нефтепереработки на последующих этапах технологического процесса, например катализатор гидроочистки или катализатор риформинга. К компонентам, которые могут негативно повлиять на готовый продукт коксования или катализаторы, используемые для нефтепереработки на последующих этапах технологического процесса, относятся, например, в том числе компоненты на основе силикона, такие как полидиметилсилоксановые соединения, и мелкодисперсные твердые частицы. Таким образом, пеногаситель может быть свободным от любых соединений на основе силикона. Однако в других вариантах осуществления настоящего изобретения пеногаситель можно комбинировать с обычными соединениями на основе силикона, так как данная комбинация включает в себя преимущества используемых компонентов обоих типов. Также можно выбрать пеногаситель, не содержащий никаких компонентов, которые могут существенно изменить физические свойства любого кокса, полученного в результате процесса коксования, или можно выбрать пеногаситель, не содержащий никаких компонентов, которые могут вступить в химическую реакцию с катализатором гидроочистки и, таким образом, отравить катализатор гидроочистки.

В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения пеногаситель может включать в себя антифрикционную присадку, которая служит для снижения гидравлических потерь. Антифрикционная присадка может содержать любой линейный алкан с длинной цепью, включая в основном помимо прочего линейные высокомолекулярные полиальфаолефины или полиметакрилаты с молекулярным весом от приблизительно 1000 до приблизительно 2000000 а.е.м. (атомных единиц массы) и от приблизительно 1000 до приблизительно 10000000 а.е.м.

В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения пеногаситель может содержать как множество углеродных наночастиц, так и антифрикционную присадку. Другие опциональные компоненты, которые могут содержаться в пеногасителе, включают помимо прочего керосин, легкий газойль коксования, тяжелый газойль коксования, легкий рецикловый газойль, дизель, вакуумный газойль, силиконовые активаторы пены и другие, несиликоновые, активаторы пены.

Несмотря на то что изобретение описано вместе с предпочтительными на данный момент вариантами осуществления изобретения, специалисты в данной области поймут, что изобретение не ограничивается данными вариантами осуществления. Поэтому предполагается, что в пределах объема изобретения, определенного прилагающейся формулой, и его эквивалентов раскрытые в настоящей заявке варианты осуществления изобретения могут иметь различные альтернативные вариации и модификации.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ пеногашения в способе коксования, включающий обнаружение пенообразования в одном или более коксовых барабанов и введение пеногасителя в процесс коксования, где пеногаситель состоит из множества углеродных наночастиц.
2. Способ по п.1, где пеногаситель вводят в сырье, подаваемое в один или более коксовых барабанов, чтобы регулировать пенообразование в одном или более коксовых барабанов.
3. Способ по п.1, где пеногаситель вводят в один или более коксовых барабанов, чтобы регулировать пенообразование в одном или более коксовых барабанов.
4. Способ по п.1, где количество углеродных наночастиц составляет от приблизительно 10 до 2000 мас.ч./млн углеродных наночастиц относительно сырья коксовой установки.
5. Способ по п.1, дополнительно включающий непрерывное введение пеногасителя в процесс коксования.
6. Способ по п.1, дополнительно включающий непрерывное введение пеногасителя в процесс коксования во время последней половины цикла заполнения одного или более коксовых барабанов.
7. Способ по п.1, где углеродные наночастицы имеют форму по меньшей мере одного из перечисленного: пластинок, обрезков, волокон, хлопьев, лент, стержней, полос, сфероидов, цилиндрических булин, тороидов, гранул и таблеток.

