

УДК 665.6

Кузора Игорь Евгеньевич,

к.т.н., доцент кафедры «Химическая технология топлива»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: chemtehnol@angtu.ru

Симонова Елена Валерьевна,

старший преподаватель «Химическая технология топлива»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: simonovaev2023@mail.ru

Стадник Александр Владимирович,

ведущий специалист Гидротехнологии Сибири
e-mail: Phoboss666@yandex.ru

ОКИСЛЕНИЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БАЗОВЫХ МАСЕЛ И ВАРИАНТЫ РЕШЕНИЯ ДАННОЙ ПРОБЛЕМЫ

Kuzora I.E., Simonova E.V., Stadnik A.V.

OXIDATION OF RAW MATERIALS FOR THE PRODUCTION OF BASE OILS AND SOLUTIONS TO THIS PROBLEM

Аннотация. Обеспечение окислительной стабильности сырьевых компонентов и нефтепродуктов на нефтеперерабатывающих предприятиях является важной задачей для обеспечения эффективной работы процессов и требований потребителей. В результате проведенных исследований получены данные, что вакуумные дистилляты, используемые при производстве базовых масел, обладают низкой окислительной стабильностью, находясь в атмосфере воздуха. Отмечено, что на скорость окисления вакуумных дистиллятов могут влиять технологические параметры проведения процесса на вакуумном блоке установки ЭЛОУ+АВТ-6. Предложены мероприятия по снижению окисляемости вакуумных дистиллятов.

Ключевые слова: вакуумные дистилляты, маловязкая фракция, вязкая фракция, окисление, температура, вакуумная колонна, печь.

Abstract. Ensuring the oxidative stability of raw materials and petroleum products at oil refineries is an important task to ensure the efficient operation of processes and consumer requirements. As a result of the conducted research, data were obtained that vacuum distillates used in the production of base oils have low oxidative stability while in an air atmosphere. It was answered that the oxidation rate of vacuum distillates can be influenced by the technological parameters of the process on the vacuum unit of the ELOU+AVT-6 installation. Measures to reduce the oxidability of vacuum distillates are proposed.

Keywords: vacuum distillates, low viscosity fraction, viscous fraction, oxidation, temperature, vacuum column, furnace.

Процессы окисления нефтепродуктов молекулярным кислородом происходят при их длительном хранении и транспортировке. При окислении изменяется физическая стабильность, воспламеняемость, горючесть, склонность к нагаро- и лакообразованию, коррозионная агрессивность, охлаждающая способность и другие характеристики нефтепродуктов [1].

Окисление тяжелых углеводородных фракций (вакуумных газойлей, остаточных топлив) в условиях хранения и применения протекает в основном, как и в углеводород-

ных топливах, по радикально-цепному механизму. Окислению при хранении подвергаются углеводороды всех типов, но с различными скоростями [2].

При окислении углеводородов молекулярным кислородом в жидкой фазе существенное значение имеют особенности их химической структуры: число атомов углерода и характер их соединения между собой, количество и размер циклов в молекуле, число боковых цепей, их длина и химическое строение, наличие в молекуле третичных и четвертичных атомов углерода и т.д. Именно

эти особенности углеводородов определяют их основные эксплуатационные свойства (химическую, термическую и окислительную стабильность), а также химическую картину окисления.

Углеводороды с сопряженными двойными связями (алифатические или циклические), а также с одной двойной связью в боковой цепи, связанной с ароматическим ядром, относятся к инициаторам окисления остальных групп углеводородов топлива, так как при их окислении образуются свободные радикалы, способствующие накоплению гидроперекисей и разветвлению цепей. Далее следуют циклические, имеющие одну двойную связь в цикле, диены и олефины.

Непредельные углеводороды с сопряженными двойными связями могут давать при окислении циклические и линейные перекиси. Поэтому окисление непредельных углеводородов часто сопровождается образованием продуктов полимеризации.

В продуктах окисления парафиновых углеводородов, а также циклических углеводородов с длинными боковыми цепями преобладают вещества кислотного характера, тогда как при окислении циклических углеводородов с короткими боковыми цепями увеличивается количество продуктов конденсации и уплотнения.

Ароматические углеводороды с боковыми цепями, так же, как и полициклические, где циклы соединяются алифатическим мостиком, окисляются сравнительно легко, а углеводороды без боковых цепей (особенно моноциклические) весьма стойки к воздействию кислорода.

Нафтеноароматические углеводороды уменьшают склонность нафтеновых и парафиновых углеводородов к образованию продуктов кислотного характера, но способствуют накоплению продуктов конденсации.

С увеличением молекулярного веса склонность предельных и ароматических углеводородов к окислению повышается [2]. Окислению способствуют также число и длина боковых цепей, присутствие в цепях третичного атома углерода, несимметричность молекулы.

Наибольшей стабильностью к окислению обладают ароматические углеводороды, не имеющие боковых цепей, но с увеличением числа циклов в молекуле ароматических углеводородов их стабильность против окисления снижается. Нафтеновые углеводороды

и углеводороды, содержащие одновременно ароматические и нафтеновые циклы в молекуле, менее устойчивы, чем ароматические. Наличие алифатических боковых цепей в молекулах циклических углеводородов, увеличение длины и количества боковых цепей у ароматических и нафтеновых циклов снижает стабильность и устойчивость молекулы углеводорода к воздействию кислорода [1].

На окисляемость топлив влияют также различные параметры хранения топлив [1, 3], в первую очередь, температура и наличие контакта с воздухом.

Температура топлива в резервуарах или емкостях, при более низких температурах замедляются реакции окисления и уплотнения. Повышение температуры хранения ускоряет окисление и смолообразование топлив.

Изменение в характере химических превращений с повышением температуры можно проследить по кинетическим кривым накопления и образования промежуточных и конечных продуктов, а также по их составу (рис. 1) [1].

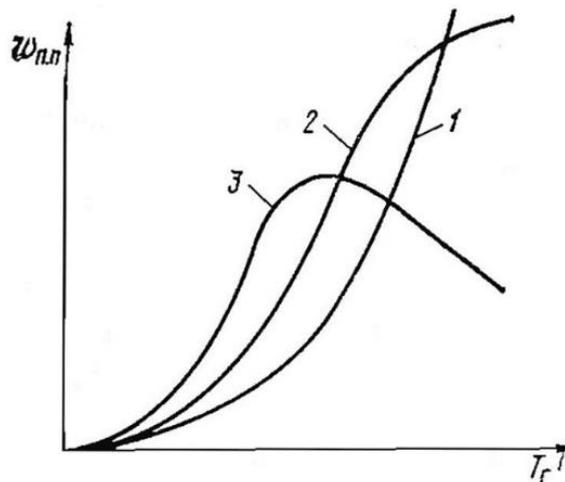
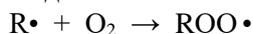


Рисунок 1 – Влияние температуры (T_r) на скорость образования продуктов окислительных и термоокислительных превращений топлива: 1 – органические кислоты; 2 – смолистые вещества; 3 – нерастворимые осадки

Способность топлив к окислению проявляется также в процессах хранения, что связано с возможностью контакта топлив с воздухом в резервуарах или емкостях и длительность такого взаимодействия. При хранении топлив одним из важных факторов их окисления является концентрация кислорода

в топливе, которая зависит от парциального давления кислорода в паровом пространстве резервуара. При малых концентрациях кислорода в топливе образование пероксидных радикалов происходит по схеме:



и протекает медленнее, чем другие стадии окисления углеводородов. Однако при определенном парциальном давлении кислорода, когда молярные концентрации растворенного кислорода $[O_2]$ и свободных радикалов $[R\cdot]$ выравниваются, скорость окисления топлива практически не зависит от концентрации кислорода. Скорость полимеризации непредельных углеводородов топлива без доступа кислорода за счет термического воздействия значительно ниже, чем при окислительной полимеризации в присутствии кислорода.

Обеспечение окислительной стабильности сырьевых компонентов и нефтепродуктов на нефтеперерабатывающих предприятиях является важной задачей для обеспечения эффективной работы процессов и требований потребителей. Так, на НПЗ существует проблема ухудшения качества вакуумных, применяемых для производства базовых масел, по показателю цветности. Анализ имеющихся статистических данных по качеству вакуумных дистиллятов маловязкой (ВД МВФ) и вязкой (ВД ВФ) фракций показал следующие тенденции (рис. 2, 3):

- наблюдается увеличение показателя цветности ВД МВФ с постоянных средних значений 2,0-3,0 до 3,5-5,0, периодически до 8,0;

- наблюдается увеличение показателя цветности ВД ВФ с постоянных средних значений 3,0-5,0 до 6,0-8,0;

- нормируемые параметры по цветности ВД МВФ и ВД ВФ на установках ЭЛОУ-АВТ-6 и А-37/3 различаются на 1 и 2 единицы и учитывают возможность их окисления в резервуарах сырьевого парка установки селективной очистки масел А-37/3.

Предполагаемые причины потемнения дистиллятов вакуумных могут быть связаны:

- с технологическим режимом ректификации вакуумных колонн установки ЭЛОУ+АВТ-6 и попаданием тяжелых смол и асфальтенов из кубовой части колонн, а также деструкцией углеводородов до непредельных соединений;

- с последующим окислением углеводородов ВД при хранении в резервуарах сырьевого парка установки фенольной очистки

масел.

Для подтверждения указанных предположений и определения причин ухудшения качества вакуумных дистиллятов в процессе хранения была проведена дополнительные исследования.

В ходе исследований решались следующие задачи:

1. Проведение серии лабораторных испытаний по определению скорости и степени изменения цветности и кислотного числа вакуумных погонов при хранении;

2. Сопоставление полученных данных экспериментов с параметрами технологического режима работы вакуумного блока уст. ЭЛОУ+АВТ-6.

Определение скорости изменения качества ДВ заключалось в оценке изменения показателей цветности и кислотного числа при контролируемом окислении образцов.

Для определения показателей криотермостат жидкостной LOIP FT216-25 был заполнен теплоносителем (водой дистиллированной). Выставлена температура бани криотермостата равной 70 °С.

Свежеотобранный ВД делился на 8 частей и разливался по 200 мл в стеклянную посуду объемом 500 мл. Затем в 4-х образцах через ВД пропускали азот в течение 5 минут таким образом, чтобы наблюдалась стабильная мелкодисперсная пена. Далее образцы в стеклянной посуде объединяли в 4 пары, где один образец содержал ВД в атмосфере воздуха (образец В), а второй – в инертной атмосфере азота (образец А).

Ежесуточно в одно и тоже время извлекали одну пару образцов для определения показателей цветности, последняя пара выдерживалась при заданной температуре в течение 96 часов.

Эксперимент проводился четырьмя сериями по каждой фракции (МВФ и ВД ВФ) с сопоставлением результатов эксперимента с технологическим режимом работы вакуумного блока установки ЭЛОУ+АВТ-6. В одной серии в образцах дополнительно определяли кислотное число.

Результаты экспериментов приведены в таблице 1.

В серии экспериментов №1 определяли изменение в образцах ВД МВФ кислотного числа, результаты представлены на рис. 4.

По результатам проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы.

Скорость изменения цвета образцов ВД МВФ в инертной атмосфере азота значительно ниже (в 3-5 раз), чем в воздушной атмосфере, что свидетельствует о торможении реакций окисления углеводородов.

Образец А всегда визуально выглядел светлее. При комнатной температуре образцы А и В после выдержки в течение 96 ч затвердели, в то время как исходный образец ВД МВФ сохранял подвижность.



Рисунок 2 – Динамика изменения показателя цветности ВД МВФ



Рисунок 3 – Динамика изменения показателя цветности ВД ВФ

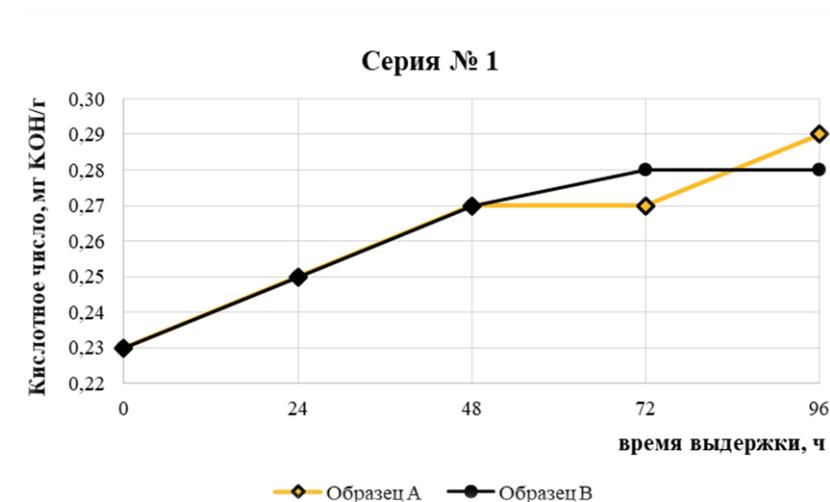


Рисунок 4 – Динамика изменения кислотного числа образцов ВД МВФ

Таблица 1 – Результаты эксперимента по окислению ВД МВФ

Вы- держка, ч	Цветность, ед. ЦНТ		Скорость потемнения, ед. ЦНТ/сутки	
	А	В	А	В
Серия №1				
0	2,0	2,0	—	—
24	2,5	3,0	0,5	1,0
48	2,5	4,0	0,0	1,0
72	3,0	4,5	0,5	0,5
96	3,5	7,0	0,5	2,5
Средняя скорость окисления (изменения цвета), ед. ЦНТ/ч			0,016	0,052
Серия №2				
0	2,0	2,0	—	—
24	2,0	2,5	0,0	0,5
48	2,5	3,5	0,5	1,0
72	2,5	4,0	0,0	0,5
96	2,5	5,0	0,0	1,0
Средняя скорость окисления (изменения цвета), ед. ЦНТ/ч			0,005	0,031
Серия №3				
0	2,5	2,5	—	—
24	2,5	3,5	0,0	1,0
48	2,5	4,0	0,0	0,5
72	3,0	4,5	0,5	0,5
96	3,0	5,0	0,0	0,5
Средняя скорость окисления (изменения цвета), ед. ЦНТ/ч			0,005	0,026
Серия №4				
0	2,0	2,0	—	—
24	2,0	3,0	0,0	1,0
48	2,5	3,5	0,5	0,5
72	2,5	4,0	0,0	0,5
96	2,5	4,5	0,0	0,5
Средняя скорость окисления (изменения цвета), ед. ЦНТ/ч			0,005	0,026

В течение всего эксперимента в стеклянной посуде сохраняли остаточное давление. При вскрытии посуды давление в образце А ощутимо выше, чем в образце В, что говорит о поглощении кислорода в образце В.

Расхождения значений кислотного числа для исследованных образцов практически

не наблюдается, что косвенно свидетельствует об отсутствии влияния концентрации кислот в продуктах окисления на скорость процесса.

Обработка статистических данных по работе вакуумной колонны установки ЭЛОУ+АВТ-6 и качеству ВД МВФ показала, что существует определенная зависимость между этими параметрами (рис. 5). Можно отметить общую динамику изменений температуры в кубе колонны и скорости окисления: чем выше температура в кубе колонны, тем больше константа скорости реакции (k).



Рисунок 5 – Зависимость константы скорости окисления (k) от температур в вакуумной колонне установки ЭЛОУ+АВТ-6

На основании полученных данных можно сделать вывод, что поддержание высокой температуры в вакуумной колонне может оказывать негативное влияние на окислительную стабильность ВД МВФ.

Результаты исследования по ВД ВФ приведены в таблице 2. В серии экспериментов №1 определяли изменение в образцах кислотного числа, результаты представлены на рис. 6.

В процессе проведенного эксперимента были получены следующие результаты. Скорость изменения цвета образцов ВД ВФ в инертной атмосфере азота значительно ниже (в 5-16 раз), чем в воздушной атмосфере, что свидетельствует о торможении реакций окисления углеводородов. Аналогично образцам ВД МВФ образец А всегда визуально выглядит светлее. В течение всего эксперимента в стеклянной посуде сохранялось остаточное давление. При вскрытии посуды давление в образце А ощутимо выше, чем в образце В, что говорит о поглощении кислорода в образце В.

В отличие от испытаний ВД МВФ, для ВД ВФ наблюдаются незначительные расхождения в величинах кислотного числа для образцов А и В, составляющие порядка 2-3

единиц. Это свидетельствует о большем влиянии кислот, образующихся в ходе окисления, на скорость процесса.

Таблица 2 – Результаты эксперимента по исследованию ВД ВФ

Вы- держка, ч	Цветность*, ед. ЦНТ		Прямая скорость потемне- ния, ед. ЦНТ/сутки	
	А	В	А	В
Серия №1				
0	3,0	3,0	–	–
24	3,5	7,0	0,5	4,0
48	4,0	8,0	0,5	1,0
72	4,0	11,0	0,0	3,0
96	4,5	11,0	0,5	0,0
Средняя скорость окисления (изменения цвета), ед. ЦНТ/ч			0,017	0,083
Серия №2				
0	3,0	3,0	—	—
24	3,0	6,0	0,0	3,0
48	3,5	8,0	0,5	2,0
72	3,5	10,5	0,0	2,5
96	4,0	10,5	0,5	0,0
Средняя скорость окисления (изменения цвета), ед. ЦНТ/ч			0,010	0,078
Серия №3				
0	3,0	3,0	—	—
24	3,0	5,0	0,0	2,0
48	3,5	7,5	0,5	2,5
72	3,5	10,0	0,0	2,5
96	3,5	10,5	0,0	0,5
Средняя скорость окисления (изменения цвета), ед. ЦНТ/ч			0,005	0,078
Серия №4				
0	3,0	3,0	–	–
24	3,0	4,5	0,0	1,5
48	3,0	8,0	0,0	3,5
72	3,0	10,5	0,0	2,5
96	4,0	10,5	1,0	0,0
Средняя скорость окисления (изменения цвета), ед. ЦНТ/ч			0,010	0,078

* значения цветности выше 8,0 получены путём сложения максимально возможного значения по светофильтру (8,0) и того, что было определено при разбавлении образца бесцветным нефтепродуктом в соотношении 15:85 по ГОСТ 20284.

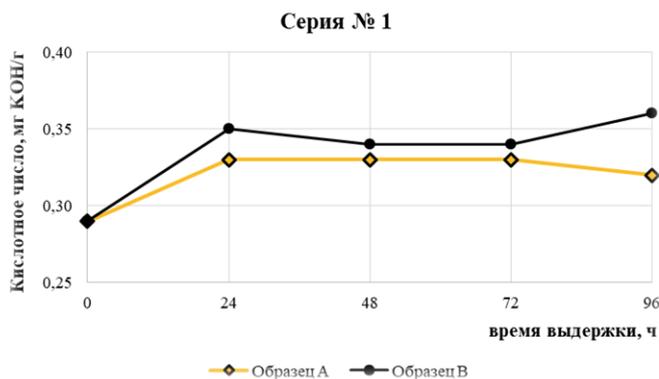


Рисунок 6 – Динамика изменения кислотного числа образцов ВД ВФ

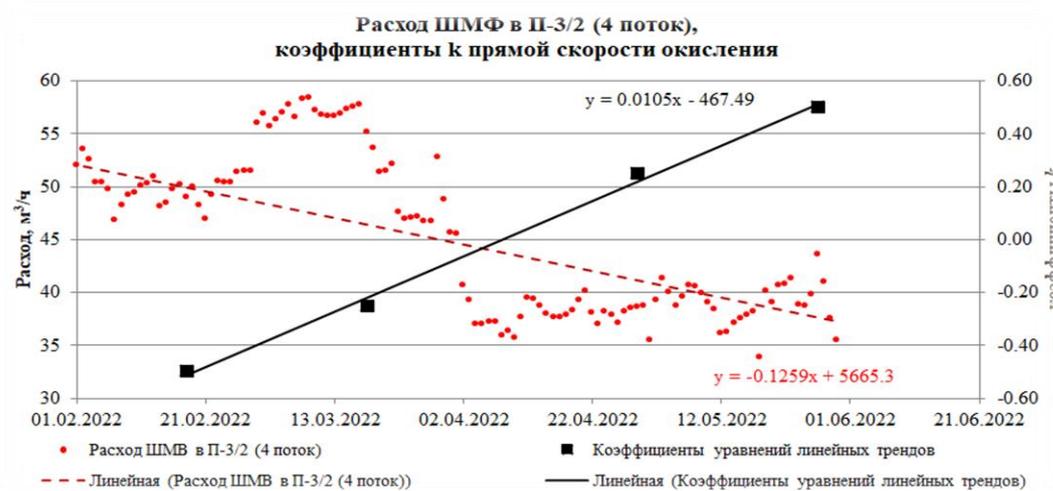


Рисунок 7 – Зависимость константы скорости окисления МФ от ее расхода в печь перед вакуумной колонной установки ЭЛОУ+АВТ-6

Данный факт может объясняться большими значениями молекулярных масс компонентов ВД ВФ, так как известно, что скорость окисления углеводородов с повышением молекулярной массы возрастает.

Обработка статистических данных технологических параметров работы печи и вакуумной колонны установки ЭЛОУ+АВТ-6 и качеству ВД ВФ показала, что существует некоторая обратная зависимость скорости потемнения образцов от расхода широкой масляной фракции (ШМФ) в печь перед вакуумной колонной, т.е. времени пребывания в зоне максимально высоких температур (рис. 7).

На основании полученных данных можно сделать вывод, что увеличение времени пребывания ШМФ в змеевиках печи перед вакуумной колонной установки ЭЛОУ+АВТ-6 оказывает негативное влияние

на окислительную стабильность ВД ВФ.

В целом по результатам исследований, можно сделать следующие выводы:

- образцы ВД маловязкой и вязкой фракций обладают низкой окислительной стабильностью, находясь в атмосфере воздуха, что подтверждают промышленный опыт и проведенные лабораторные исследования;
- скорость окисления ВД маловязкой и вязкой фракций зависит от условий проведения процесса на вакуумном блоке установки ЭЛОУ+АВТ-6;
- процесс окисления образцов ВД маловязкой и вязкой фракций значительно замедляется при хранении в инертной атмосфере.

Полученные в ходе исследований данные можно использовать для разработки технических мероприятий для снижения скорости окисления вакуумных дистиллятов и обеспечения их качества при длительном

хранении.

Можно предложить два варианта повышения устойчивости вакуумных дистилляторов к окислению:

- оптимизация технологического режима вакуумного блока установки ЭЛОУ-АВТ-6;
- применение азота при хранении ВД в резервуарных парках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Некрасов Ю.Г., Романова Е.В., Елисеева О.А. Основы химмотологии автомобильных топлив и масел. Учебное пособие. – Бийск: Издательство Алтайского государственного технического университета

им. И.И. Ползунова, 2008. – 64 с.

2. Саблина, З.А. Состав и химическая стабильность моторных топлив. – М.: Химия, 1972. – 280 с.

УДК 66.021.1

Подоплелов Евгений Викторович,

*к.т.н., доцент, зав. кафедрой «Машины и аппараты химических производств»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: uch_sovet@angtu.ru*

Дементьев Анатолий Иванович,

*к.т.н., доцент, профессор кафедры «Машины и аппараты химических производств»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: anatdementev@mail.ru*

Качан Константин Петрович,

*обучающийся, ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: kachan840@gmail.com*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАКЕЛЬНОГО СЕПАРАТОРА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Podoplelov E.V., Dementev A.I., Kachan K.P.

MODELING OF A HIGH-PRESSURE FLARE SEPARATOR

Аннотация. В работе приведен расчет пропускной способности факельного сепаратора, на основе которого определена оптимальная нагрузка сепаратора по газу, обеспечивающая эффективное отделение газа от капельной жидкости. Предложена новая методика расчета длины зоны сепарации, позволяющая оптимизировать расчет и снизить металлоемкость сепаратора.

Ключевые слова: факельный сепаратор, газовые выбросы, гравитационное осаждение, коэффициент уноса жидкости, пропускная способность.

Abstract. The paper presents a calculation of the flow capacity of the flare separator, on the basis of which the optimal gas load of the separator is determined, ensuring effective separation of gas from the droplet liquid. A new method for calculating the length of the separation zone is proposed, which allows optimizing the calculation and reducing the metal consumption of the separator.

Keywords: flare separator, gas emissions, gravitational deposition, liquid entrainment coefficient, throughput.

На многих предприятиях химической и нефтехимической промышленности эксплуатируются факельные установки для сжигания газовых выбросов. Обычно к газовым выбросам относятся некондиционные газовые смеси, в состав которых входят углеводороды, водород, окись углерода, ацетилен и другие газы, образующиеся при пуске производства, аварийных остановках и нарушениях техно-

логического режима. Сбросы токсичных веществ также направляют на факельные установки. При сбросах без сжигания, даже небольших количеств таких газов, могут создаться недопустимые санитарные условия в близлежащей зоне. Например, при сбросе через трубу высотой 33 м газов, содержащих 10 мг/м³ окиси углерода, радиус опасной зоны составит 330-600 м. Все это обуславливает