

УДК 665.6:66.094.3

РАСЧЕТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА ОКСИКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

© 2019 г. Э. А. Гусейнова¹ *, Л. А. Мурсалова², Н. Н. Багирова¹, К. Ю. Аджамов¹

¹Азербайджанский Государственный Университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан

²Научно-исследовательский институт “Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия”,
Азербайджанский Государственный Университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан

*E-mail: elvira_huseynova@mail.ru

Поступила в редакцию 22.05.2018 г.

После доработки 19.07.2018 г.

Принята к публикации 15.10.2018 г.

Рассмотрены основные физические и химические факторы, влияющие на протекание окислительного каталитического крекинга (оксикрекинга) вакуумного газойля: концентрация окислителя, флегматизатора, температуры и парциального давления углеводородного сырья, а также – особенности реакционного пространства с целью определения безопасного режима ведения процесса. Установлены параметры, позволяющие проводить процесс оксикрекинга вакуумного газойля в условиях оптимального автотермического режима. Приведены результаты рассчитанных концентрационных пределов взрываемости вакуумного газойля и кислорода.

Ключевые слова: окислительный каталитический крекинг (оксикрекинг), концентрация кислорода, концентрационные пределы взрываемости, флегматизатор, теплота сгорания, автотермический режим.

DOI: 10.1134/S0028242119020072

ВВЕДЕНИЕ

Мировая практика промышленной эксплуатации установок каталитического крекинга и фундаментальные лабораторные исследования свидетельствуют о широких возможностях интенсификации этого процесса. При этом подавляющее большинство научных работ, посвященных этой теме, традиционно направлено на создание новых высокоэффективных каталитических систем или более совершенного технологического оборудования, что незначительно повышает выход и качество товарной продукции [1–3]. Также известны работы, посвященные исследованиям воздействия различных физических методов (ультразвук, механические колебания, УФ-фотолиз, электромагнитные поля, плазма и др.) на компоненты углеводородного сырья с целью изменения их свойств, а также вовлечения нетрадиционных видов сырья [4–10]. Однако данные типы воздействия приводят к существенному усложнению технологии, неизбежному возрастанию себестоимости конечного продукта, являющегося сложными регулируемыми процессами, а главное, недостаточно изученными в плане их влияния на здоровье человека и экологию.

Одним из наиболее доступных направлений интенсификации работы установок каталитического крекинга также может стать использование

инициирующих кислородсодержащих добавок, в частности, кислорода [8–13].

В ходе проведенных ранее лабораторных исследований было установлено, что условия процесса оксикрекинга вакуумного газойля в присутствии биеолитного катализатора, по сравнению с традиционным каталитическим крекингом способствуют увеличению выхода светлых продуктов крекинга, был изучен характер влияния окислительной среды на распределение продуктов крекинга и глубину превращения сырья, особенности формирующихся продуктов уплотнения [10–13]. Наряду с этим, важнейшими показателями эффективности процесса оксикрекинга является надежность, работоспособность и безопасная эксплуатация технологических установок.

Настоящая работа посвящена рассмотрению основных физических и химических факторов, влияющих на протекание окислительного каталитического крекинга (оксикрекинга) вакуумного газойля. В ней рассмотрено влияние степени окисления вакуумного газойля, концентрации флегматизатора, температуры процесса, а также некоторые особенности реакционного пространства с целью определения безопасного режима ведения процесса.

РАСЧЕТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенностью процесса оксикрекинга является наличие критических условий возникновения горения. Определение безопасного режима окислительного химического процесса прежде всего сводится к установлению концентрационных пределов воспламенения или взрываемости. Основы теоретической модели для прогнозирования определения предельных температурных и концентрационных условий самовоспламенения были заложены в работах А.И. Розловского, Я.Б. Зельдовича и др. [14–16].

За основу был взят метод расчета концентрационных пределов распространения пламени по газопаровоздушным смесям ГОСТ 12.1.044-89 [17].

Нижний предел (φ_n) в об. % вычисляли по формуле (1):

$$\varphi_n = 100 / \left(1 + h_f \Delta H_f^\circ + \sum_{j=1}^l h_j m_j + \sum_{r=1}^p h_r m_r \right) \quad (1)$$

или

$$\varphi_n = 100 / \sum_{s=1}^q h_s m_s, \quad (2)$$

где φ_n – эмпирический параметр теплоты образования вещества, моль кДж⁻¹; ΔH_f° – стандартная теплота образования вещества в газообразном состоянии при 25°C, кДж моль⁻¹; h_j, h_r, h_s – коэффициенты, характеризующие вклад j -х атомов (С, Н, О, N, Cl), r - и s -х структурных групп, влияющих на нижний предел; m_j, m_r, m_s – число атомов j -го элемента, r - и s -структурных групп в молекуле вещества; l, p, q – число химических элементов и типов структурных групп в молекуле вещества. Значения коэффициентов h_f, h_j, h_r, h_s приведены в приложении 1 [17].

Верхний предел распространения пламени (φ_v) в об. % вычисляют в зависимости от величины стехиометрического коэффициента кислорода (β) по формулам:

$$\varphi_v = 100 / \left(\sum_{j=1}^l h_j m_j + \sum_{s=1}^q q_s \right) \text{ при } \beta \leq 8, \quad (3)$$

$$\varphi_v = \frac{100}{0.768\beta + 6.554} \text{ при } \beta > 8. \quad (4)$$

Коэффициент β при кислороде в уравнении реакции можно рассчитать, исходя из уравнения:

$$\beta = m_C + m_S + \frac{m_H - m_X}{4} - \frac{m_O}{2} + 2.5 m_P, \quad (5)$$

где $m_C, m_S, m_H, m_X, m_O, m_P$ – число атомов, соответственно, углерода, серы и т.д. в молекуле соединения.

Основными исходными данными, дающими возможность выполнения расчета, являются линейная и объемная скорость вакуумного газойля. Линейная скорость подачи сырья в ходе эксперимента составляет 1 мл/мин = 0.00006 м³/ч, расчетная объемная скорость 1.527 л/ч [18].

Энтальпия паров нефтепродуктов при 25°C: $a = 222.11$ [20], $H_{0,r}^{пар} = 1200$ кДж/моль⁻¹. Значения h_f принимаем согласно [18]: $h_f = 0.0246$ моль кДж⁻¹.

Следующим этапом было определение числа атомов элементов и их структурных групп (m_j, m_r, m_s и j, r и s соответственно).

Число атомов (m_n) конкретного элемента рассчитывали исходя из массовой доли элемента:

$$m_n = \frac{\omega(\Theta) M_r}{A_r(\Theta)}, \quad (6)$$

где m_n – число атомов, M_r – молекулярная масса вещества, $A_r(\Theta)$ – относительная масса атома; $\omega(\Theta)$ – массовая доля атома.

Согласно результатам проведенных расчетов: $m_C = 22.1$; $m_H = 37.84$; $m_S = 0.008$; $m_O = 0.38$. Полученные значения подставляем в формулу (1):

$$\begin{aligned} \varphi_n &= 100 / \left(1 - 0.0246 \text{ моль} \frac{\text{кДж}^{-1} 1200 \text{ кДж}}{\text{моль}} + \right. \\ &+ 9.134 \times 22.1 + 2.612 \times 37.84 - 0.522 \times 0.38 = \\ &= \frac{100}{271.98} = 0.367 \cong 0.4 \%. \end{aligned}$$

Таким образом, 0.4% – нижний концентрационный предел взрываемости вакуумного газойля с воздухом.

Полученные данные справедливы при 25°C, для определения концентрационных пределов в условиях проведения окислительного каталитического крекинга, необходимо ввести температурную поправку для 450 и 500°C:

$$\varphi_{n450^\circ\text{C}} = 0.4 \times \left(1 - \frac{450 - 25}{1250} \right) = 0.26\%,$$

$$\varphi_{v450^\circ\text{C}} = 3.3 \times \left(1 + \frac{450 - 25}{800} \right) = 5.1\%,$$

$$\varphi_{n500^\circ\text{C}} = 0.4 \times \left(1 - \frac{450 - 25}{1250} \right) = 0.25\%,$$

$$\varphi_{v500^\circ\text{C}} = 3.3 \times \left(1 + \frac{450 - 25}{800} \right) = 5.3\%.$$

Концентрации горючего φ_g , расположенные между $\varphi_{н.п.}$ и $\varphi_{в.п.}$, образуют область пожароопасных концентраций. Условие пожаровзрывоопасности:

$$\varphi_n < \varphi_g < \varphi_v.$$

Полученные выше данные свидетельствуют о том, что проведение оксикрекинга вакуумного

газойля (парциального окисления углеводородного сырья, обеспечивающего инициированный крекинг) невозможно в необходимых для этой цели условиях — низкой концентрации окислителя, что ограничено взрывоопасностью процесса.

Поэтому для принятия окончательного решения вопроса о взрывоопасности условий окси-

крекинга оцениваем зависимость пределов взрываемости нефтяной фракции вакуумного газойля от концентрации инертного компонента — флегматизатора. Минимальную флегматизирующую концентрацию негорючего компонента в об.% вычисляли по формуле (7):

$$\varphi_{\Phi} = 100 \frac{h_f' \Delta H_f^{\circ} + h_{\Phi}' \sum_{j=1}^l h_j' m_j}{h_{\Phi}'' - 1 + \sum_{j=1}^l h_j'' m_j}, \quad (7)$$

где h_f' — коэффициент теплоты образования смеси горючих компонентов в газообразном состоянии, моль кДж⁻¹; h_{Φ}' , h_{Φ}'' — свободные члены; h_f' , h_j'' — коэффициенты атомов и структурных групп горючих

компонентов (их значения приведены в табл. 2, [17]); m_j — число атомов j -го вида в смеси горючих компонентов для конкретного нефтепродукта.

Тогда

$$\varphi_{\Phi} = 100 \frac{(-0.00865 \times 1200 + 1.256 + 2.528 \times 22.1 + 0.759 \times 37.84)}{2.8 - 1 + 5.496 \times 22.1 + 1.486 \times 37.84} = 39.8 (\%).$$

Минимальная флегматизирующая концентрация — наименьшая концентрация флегматизатора, добавляемого в смесь горючего с окислителем, при которой смесь становится неспособной к распространению пламени при любом соотношении горючего и окислителя.

Минимальное взрывоопасное содержание кислорода:

$$\varphi_{O_2} = \frac{100 - \varphi_{\Phi}}{4.844} = 12.4 (\text{об. } \%). \quad (8)$$

Безопасная (допустимая) концентрация кислорода в смесях $\varphi_{O_2, \text{без}}$ связана с φ_{O_2} посредством коэффициента безопасности [17]: $\varphi_{O_2, \text{без}} \leq 1.2\varphi_{O_2} - 4.2$.

Т.е. $\varphi_{O_2, \text{без}} \leq 11.7$ об. %, если $\varphi_{O_2} \leq 12.4$ об. %.

Стехиометрическую объемную долю горючего в смеси с воздухом $\varphi_{\text{ст}}$, вычисляем по формуле:

$$\varphi_{\text{ст}} = 100 / (4.84\beta + l). \quad (9)$$

Для принятия окончательного решения вопроса о взрывоопасности условий окислительного крекинга оцениваем зависимость пределов взрываемости нефтяной фракции вакуумного газойля от концентрации флегматизатора (см. рис. 1). Как видно из рисунка, с увеличением содержания флегматизатора диапазон между верхним и нижним пределом взрываемости уменьшается и при приблизительно 40%-ном его содержании обе кривые сливаются в точке флегматизации Φ , пик которой соответствует стехиометрической объем-

ной доле (концентрации) горючего $\varphi_{\text{стех}}$ в смеси с воздухом.

Таким образом, содержание флегматизатора, превышающее значение φ_{Φ} , делает невозможным поджигание рассматриваемой смеси при любом содержании нефтяной фракции и кислорода. Поэтому исследование процесса окислительного крекинга вакуумного газойля становится теоретически обоснованным в присутствии воздуха, расчет количества которого далее проводится в соответствии с необходимостью поддержания невысокого содержания кислорода в смеси.

Минимально необходимый (или теоретический) объем воздуха вычисляли изначально в предположении полного сгорания вакуумного газойля [20]:

$$V^0 = 0.0889C^P + 0.265 \left(H^P - \frac{1}{8} O^P \right) + K_{\text{возд}} S^P, \quad (10)$$

В соответствии с этим для 1%-ного окисления вакуумного газойля необходимо 105 л/кг воздуха, где $K_{\text{возд}} = 0,033$ для органической серы, S^P — суммарное процентное содержание в топливе органической серы.

На основе представленных данных для проведения пилотных экспериментов процесса окислительного крекинга вакуумного газойля нами был выбран такой режим, который позволял вести процесс в безопасной области, далекой от рассчитанных концентрационных пределов (выше верхнего

Таблица 1. Влияние состава реакционной смеси на степень окисления сырья

Степень окисления вакуумного газойля, %	Скорость подачи воздуха, мл/ч	На 1 г углеводородного сырья, мл	Содержание, об. %			Содержание, мас. %		
			углеводороды	воздух	кислород	углеводороды	воздух	кислород
				азот			азот	
0.5	2.625	52.5	32.17	67.83	14.17	93.30	6.71	1.55
				52.96			5.06	
1.0	5.250	105	19.17	80.83	16.89	87.48	12.52	2.9
				63.11			9.45	
1.5	7.875	157.5	13.38	86.62	18.10	82.30	17.70	4.1
				67.60			13.36	
2.0	10.5	210	10.36	89.64	18.73	87.71	22.32	5.16
				70.02			16.84	

Примечание: скорость подачи вакуумного газойля 50 мл/ч.

предела взрываемости), обеспечивая 0.5–2% степень окисления вакуумного газойля (табл. 1).

При проведении процесса оксикрекинга при условии линейного нагрева системы, способной к экзотермической реакции, была учтена возможность взрывной реакции, имеющей не только цепную, но и тепловую природу. Поэтому наряду с химической сущностью процесса оксикрекинга вакуумного газойля мы рассмотрели и физическую: хорошо известно, что инициирование окисления углеводородов сопровождается резким изменением концентрационного (образование сверхравновесных концентраций атомов и радикалов) и теплового режима.

Математически строгое рассмотрение проблемы самовоспламенения смеси газов в сосуде было дано в работах Д.А. Франк-Каменецкого, теория возникновения теплового взрыва на основе механизма цепных реакций предложена Н.Н. Семеновым и далее развита Я.Б. Зельдовичем [14–16, 20, 21]. Развитие теории цепных реакций и ее успешное применение к количественному описанию взрыва связано с комплексным рассмотрением критических условий: начальной температурой, кинетическими характеристиками реакции, тепловым эффектом, концентрацией реагирующих веществ, размерам и формой сосуда и т.д.

Известно, что условиями перехода от стационарного режима протекания реакции к взрывной является скорость образования активных частиц и их гибель. Установлено, что первая в большей степени зависит от температуры и давления, а вторая – от параметров сосуда. Согласно тепловой теории самовоспламенения, увеличение поверхности теплоотдачи ведет к уменьшению вероятности взрыва за счет увеличения тепловых потерь. При этом возникновение теплового взрыва зави-

сит от безразмерного радиуса сосуда ξ [16] (пространственная координата, равная отношению радиуса к длине реактора), который для сосудов цилиндрической формы равен 1. В лабораторных условиях размер реактора составлял: радиус – 1 см; общая длина реакционного пространства – 5 см; длина свободного пространства над катализатором – 2 см. Несмотря на то, что значение безразмерного радиуса сосуда ξ равно 0.5, что ниже критического значения, тем не менее, при проведении исследований процесса оксикрекинга вакуумного газойля в конкретных лабораторных условиях все свободное пространство реактора заполнялось керамзитом, размер гранул которого был идентичен размеру гранул катализатора. Это позволило свести к минимуму свободный объем реактора, обеспечивая увеличение поверхности теплоотдачи, приходящейся на единицу объема смеси.

Используя данные об элементном составе вакуумного газойля согласно формуле Д.И. Менделеева [18] теплота сгорания, выделяющаяся при его полном окислении составляла $Q_p^H = 43122.216$ кДж/кг. Полученный результат хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными [20].

Для расчета количества тепла, необходимого для нагрева 1 кг нефтепродукта на 1°C найдем удельную теплоемкость. Так как нам известна плотность исходного жидкого вакуумного газойля ($\rho_4^{20} = 900.5$ кг/м³) рассчитан характеристический фактор K , то воспользовавшись номограммой ([18], прилож. 4), определяем плотность паров исходного вакуумного газойля при повышенном давлении и температуре нагрева 350°C $\rho_4^{350} = 645.5$ кг/м³. Тогда удельная теплоемкость при температуре 350°C:

$$C_{ж}^{350^{\circ}\text{C}} = 2.37 \text{ кДж/кг},$$

Таблица 2. Влияние степени окисления на температуру в реакционной зоне

Степень окисления вакуумного газойля, %	Теплота сгорания, кДж/кг	Подъем температуры относительно исходной, °С	Температура в реакционной зоне (с учетом теплоты сгорания)*, °С
0.5	215.611	91	440
1.0	431.222	187	530
1.5	646.833	273	620
2.0	862.444	364	710

* Примечание: температура предварительного нагрева вакуумного газойля в испарителе составляет 350°С.

$$C_{\text{пар}}^{350^{\circ}\text{C}} = 2.15 \text{ кДж/кг.}$$

Так как согласно проведенным расчетам, полному сгоранию сырья соответствует 43122.216 кДж/кг, то каждой степени окисления соответствует определенный подъем температуры (табл. 2). Для поддержания необходимого температурного режима наличие внешнего обогрева необходимо только при вводе в реакционное пространство 0.5% кислорода. Проведение оксикрекинга в данных условиях позволит тепло, необходимое для течения каталитического крекинга углеводородного сырья, получать непосредственно внутри реактора за счет частичного сгорания углеводородов и проводить процесс в автотермическом режиме. Увеличение содержания кислорода свыше этого значения требует дополнительных усилий, направленных на отвод избыточного тепла из реакционного пространства.

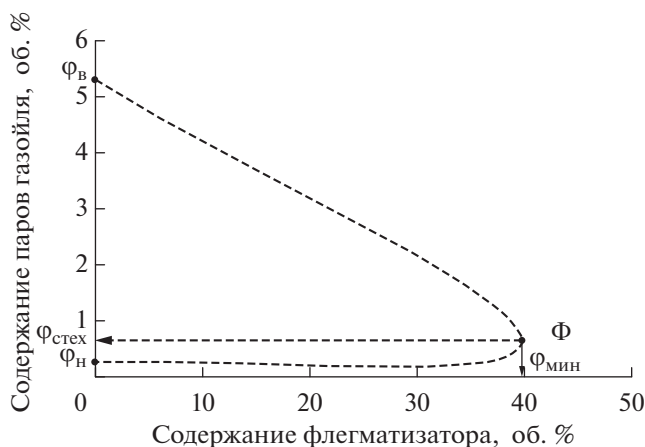


Рис. 1. Влияние флегматизатора на концентрационные пределы распространения пламени: Φ_n — нижний концентрационный предел взрываемости вакуумного газойля с кислородом; Φ_v — верхний концентрационный предел взрываемости вакуумного газойля с кислородом; $\Phi_{\text{стех}}$ — стехиометрическая объемная доля (концентрация) горючего в смеси с воздухом; Φ — точка флегматизации; $\Phi_{\text{мин}}$ — минимальная флегматизирующая концентрация.

В промышленности существует ряд эффективных методов расширения области стабильного окисления. К ним относятся: применение изотермических реакторов, ступенчатая подача кислорода, использование мембранного реактора и т.д. [22]. Однако в данной работе рекомендуется применять такой подход, который было бы возможно практически реализовать в лабораторных условиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных расчетных данных было установлено, что для обеспечения безопасных условий ведения процесса оксикрекинга вакуумного газойля при температуре 450–500°С, процесс необходимо вести в области, далекой от пределов пожароопасных концентраций $0.25 < \Phi_r < 5.1$, обеспечивая содержание флегматизатора не менее 40 об. %.

Учитывая обсуждаемые особенности проведения оксикрекинга вакуумного газойля, реакционное пространство отличается:

1. наличием минимального расстояния между трубкой ввода реагентов и слоем катализатора;
2. состоянием катализатора, который находится не в однородном, а в состоянии механической смеси с мелкоизмельченным керамзитом.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики — грант № EIF-KETPL-2-2015-1(25)-56/24/4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Доронин В.П., Сорокина Т.П. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2000. № 11. С. 22.
2. Пармон В.Н., Носков А.С. // Катализ в промышленности. 2007. № 4. С. 3.
3. Бабаев М.И., Михалев М.С. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. № 9. С. 19.
4. Хаджиев С.Н. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах. Под ред. Хаджиева С.Н. М.: Химия, 1982. 280 с.

5. Алиев Р.Р. Катализаторы и процессы переработки нефти. М., 2010. 398 с.
6. Доронин В.П., Потапенко О.В., Липин П.В., Сорокина Т.П., Булучевская Л.А. // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 6. С. 422 [Petrol. Chemistry. 2012. V. 52. № 6. P. 392].
7. Gerzeliev I.M., Dement'ev K.I., Khadzhiiev S.N. // Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 6. P. 481.
8. Амиров Н.Н. Автореферат на соискание кандидата технических наук. Российский гос. университет нефти и газа им. И.М. Губкина, М. 2007. 25 с.
9. Колесников С.И., Звягин В.О., Колесников И.М. // ХТТМ. 1999. № 2. С.10.
10. Мурсалова Л.А., Гусейнова Э.А., Аджамов К.Ю. Исследование продуктов уплотнения цеолитсодержащего катализатора оксикрекинга вакуумного газойля // XV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2016). С. 13.
11. Guseynova E.A., Mursalova L.A., Ajamov K.Yu. // Russian J. of Physical Chemistry A. 2016. V. 90. № 8. P. 1533; <http://link.springer.com/journal/11504/90/8/page/1>.
12. Получение, строение и применение продуктов нефтехимии и органического синтеза / Под общ. ред. акад. АН РБ проф., д-ра физ.-мат. наук Бахтизина Р.Н. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2017. 324 с.
13. Мурсалова Л.А., Гусейнова Э.А., Аджамов К.Ю. // Азербайджанский химический журнал. 2014. № 3. С. 37.
14. Розловский А.И. Основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. 2-е изд. М.: Химия, 1980. 376 с.
15. Зельдович Я.Б., Компанец А.С. Теория детонации. М.: Гостехиздат, 1955. 268 с.
16. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980. 478 с.
17. <http://vsegost.com/Catalog/40/4085.shtml>.
18. Сарданашвили А.Г., Львова А.И. Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа. М.: Химия, 1980. 256 с.
19. Ван-Нес К., Ван-Вестен Х. Состав масляных фракций нефти и их анализ. М.: Издательство ИЛ, 1954. 466 с.
20. Померанцев В.В., Арефьев К.М., Ахмедов Д.Б. Основы практической теории горения. Л.: Энергоатомиздат, 1986. 312 с.
21. Зельдович Я.Б., Семенов Н.Н. Теория горения и детонации газов. М.: Академия наук СССР, 1944. 70 с.
22. Махлин В.А., Цецерук Я.Р. // Химическая промышленность сегодня. 2010. № 3. С. 6.