

УДК 665.642.2

### ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ОСТАТКА ВИСБРЕКИНГА В ПРОЦЕССЕ ВАКУУМНОЙ ПЕРЕГОНКИ

**И.В. КОВАЛЕВА**, канд. техн. наук, доц. **С.И. ХОРОШКО**, канд. техн. наук, доц. **С.М. ТКАЧЕВ**  
**С.А. ТРОФИМОВ**, канд. техн. наук, доц. **А.А. ЕРМАК**  
(Полоцкий государственный университет)

*Рассмотрен процесс висбрекинга тяжелых нефтяных остатков. Показано, что в процессе вакуумной перегонки атмосферного остатка установки висбрекинга ОАО «Нафтан» происходит изменение его состава и свойств.*

В сентябре 2000 года в ОАО «Нафтан» введена в эксплуатацию установка висбрекинга тяжелых нефтяных остатков. Основной целью этого процесса является снижение вязкости остатка, которая уменьшается по сравнению с сырьем в 3...6 раз. Это позволяет использовать остаток висбрекинга как компонент котельного топлива. Однако сбыт последнего имеет ярко выраженный сезонный характер – в больших количествах он используется в зимний период и не потребляется летом. В связи с этим возникает необходимость поиска дополнительных путей применения остатка висбрекинга в летний период.

В Российской Федерации сочетание процессов висбрекинга и последующей отгонки газойлевых фракций из остатка позволяет организовать выработку двух видов товарных продуктов: котельного топлива М100 и дорожных битумов марки БДА в зависимости от сезонной потребности в них. Битум БДА производится в соответствии с ТУ 38.401-66-78-92 «Битумы нефтяные дорожные с улучшенной адгезией – БДА», и предназначается для применения в качестве вяжущего материала при строительстве и ремонте дорожных покрытий. Он превосходит традиционные битумы, выпускаемые по действующему ГОСТу 22245-90, по растяжимости при 25 °С и сцеплению с каменными материалами разных пород [1].

Применение остатка висбрекинга в качестве компонента сырья остаточных, окисленных и компаундированных битумов рассматривалось в разное время многими исследователями [2 – 5]. Как правило, при его использовании получают дорожные вязкие битумы марок БН 60/90 и БН 90/130 по ГОСТ 22245-90. Однако сбыт битумов БН затруднен из-за повсеместного вытеснения его более качественными битумами БНД [6]. В связи с этим задача применения остатка висбрекинга как сырья для производства битумов остаётся актуальной.

В Полоцком государственном университете и ОАО «Нафтан» проведен ряд совместных экспериментов по определению состава и свойств остатка висбрекинга до и после вакуумной перегонки с целью изучения возможности вовлечения его в производство битумов.

В таблице 1 приведены некоторые свойства и состав остатка висбрекинга и утяжеленного гудрона Западно-Сибирской нефти, являющегося основным компонентом сырья процесса висбрекинга.

Таблица 1

Свойства и состав остатка висбрекинга (&gt; 360 °С) и утяжелённого гудрона

Наименование показателей	Остаток висбрекинга	Гудрон ВТ-1
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	955	998
Вязкость кинематическая при 80 °С, мм <sup>2</sup> /с	420	1679
Температура вспышки, °С	179	260
Коксуемость, % мас.	14,2	13,6
Содержание серы, % мас.	2,18	2,32
Углеводородный состав, % мас., в том числе:		
- парафинонафтендовые	37,4	19,6
- ароматические	41,6	35,5
- смолы	11,6	33,9
- асфальтены	9,4	11,0

Из данных, приведенных в таблице 1, видно, что вязкость атмосферного остатка висбрекинга в 4 раза меньше вязкости гудрона. Процесс висбрекинга приводит к изменению углеводородного состава сырья. Содержание смол и асфальтенов уменьшается на 22,3 и 1,6 % мас. соответственно, а суммарное содержание парафинафтеновых и ароматических углеводородов увеличивается на 23,9 % мас. Это свидетельствует о протекании реакций крекинга.

Образовавшиеся в процессе висбрекинга фракции, выкипающие до температуры около 500 °С, могут быть выделены путем вакуумной перегонки и использованы для получения различных топлив. Тяжелый вакуумный остаток может быть использован для получения битумов. В связи с этим в лабораторных условиях были выполнены эксперименты по вакуумной перегонке атмосферного остатка висбрекинга, проводившейся на установке, основным элементом которой являлась колба Богданова, при остаточном давлении 0,16...1,0 мм рт. ст. (21...133 Па), создаваемом вакуумным насосом, при температурах 230...300 °С. Глубина вакуума определялась при помощи вакуумметра ВТ-3. Такие условия позволили получить тяжелые остатки с температурой начала кипения при пересчете на атмосферное давление 480...510 °С, которые имели температуру размягчения 34...41 °С.

Свойства тяжелых остатков, полученных в результате вакуумной перегонки остатка висбрекинга, приведены в таблице 2.

Таблица 2

Свойства тяжелых остатков, полученных вакуумной перегонкой остатка висбрекинга

Наименование показателей	Остаток выше температуры, °С			
	480	490	500	510
Температура размягчения, °С	34	34	38	41
Растяжимость при 25 °С, см	60	62	94	> 100
Пенетрация при 25 °С, 0,01 мм	283	280	157	114
Пенетрация при 0 °С, 0,01 мм	97	106	63	50
Температура хрупкости, °С	-16	-15	-14	-14

Увеличение глубины отбора дистиллятных фракций приводит к росту температуры размягчения, растяжимости, температуры хрупкости и снижению пенетрации вакуумного остатка. Установлено, что остатки > 500 °С и > 510 °С, по приведенным в таблице 2 показателям качества, соответствуют требованиям ГОСТ 22245-90, предъявляемым к битумам марок БН 130/200 и БН 90/130 соответственно.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что путем вакуумной перегонки остатка висбрекинга до температуры 500...510 °С можно получить продукт, удовлетворяющий требованиям стандарта на нефтяные битумы по таким показателям как температура размягчения, растяжимость, пенетрация, температура хрупкости.

Однако из-за непостоянства состава сырья, поступающего на установку висбрекинга (в процесс вовлекаются в разном количестве гудроны, отличающиеся по вязкости; мазут; асфальт деасфальтизации; экстракты селективной очистки) при одних и тех же условиях вакуумной перегонки получают тяжелые остатки с разными свойствами (табл. 3).

Таблица 3

Свойства остатков висбрекинга после их вакуумной перегонки до температуры 510 °С

Наименование показателей	Время отбора остатка висбрекинга		
	декабрь 2000 г.	июнь 2001 г.	сентябрь 2001 г.
Температура размягчения, °С	48	41	43
Растяжимость при 25 °С, см	> 100	> 100	> 100
Пенетрация при 25 °С, 0,01 мм	82	114	100
Пенетрация при 0 °С, 0,01 мм	25	50	35
Температура хрупкости, °С	-15	-14	-9

Полученные вакуумные остатки существенно различаются по температуре размягчения, пенетрации и температуре хрупкости, но имеют высокую растяжимость при  $25\text{ }^\circ\text{C} > 100\text{ см}$ . Требованиям ГОСТ 22245-90 отвечают только 2 образца – вакуумные продукты, полученные из остатков висбрекинга, отобранных в декабре 2000 года и июне 2001 года. Они аналогичны битумам марок БН 60/90 и БН 90/130 соответственно. Образец, полученный из остатка висбрекинга, отобранного в сентябре 2001 года, не соответствует требованиям ГОСТ 22245-90 по температуре хрупкости.

В связи с этим для получения битумов, отвечающих требованиям ГОСТ 22245-90, из атмосферного остатка установки висбрекинга ОАО «Нафтан» путём его вакуумной перегонки необходимо регулировать состав сырья, поступающего на установку, с помощью следующих технологических приемов:

- вовлечение в сырьё висбрекинга специальной высокоароматизированной добавки;
- введение в сырьё антивспенивающей моющей присадки;
- подача стабильного бензина висбрекинга на турбулизацию сырья.

Известно, что йодные числа остатков висбрекинга достаточно высоки и колеблются в пределах 14...23 г  $\text{I}_2/100\text{ г}$ . Это не может не сказаться на стабильности, способности сохранять постоянство свойств при хранении и эксплуатации полученных из них битумов.

Установлено, что в результате вакуумной перегонки йодные числа остатков висбрекинга понижаются в среднем на 7 %. Так, до перегонки остаток висбрекинга (образец отобранный в сентябре 2001 года) имел йодное число 24,2 г  $\text{I}_2/100\text{ г}$ , после перегонки под вакуумом до температуры  $510\text{ }^\circ\text{C}$  этот показатель снизился до 22,6 г  $\text{I}_2/100\text{ г}$ . Это, вероятно, связано с тем, что часть непредельных соединений, содержащихся в остатке висбрекинга, переходит в результате вакуумной перегонки в дистиллят, а также с протеканием процессов их термической полимеризации. Подвергнув вакуумный остаток висбрекинга окислению воздухом, концентрацию непредельных углеводородов можно значительно уменьшить; йодное число при этом составляет 6,5...8 г  $\text{I}_2/100\text{ г}$ , что косвенно может свидетельствовать о разрыве двойных связей и насыщении их кислородом.

Одним из показателей, характеризующих термоокислительную стабильность битумов, является изменение их температуры размягчения после прогрева по ГОСТ 18180-72. Согласно требованиям ГОСТ 22245-90 данный показатель для битумов марок БН 90/130 и БН 60/90 не должен превышать  $6\text{ }^\circ\text{C}$ . Установлено, что вакуумные остатки удовлетворяют этому требованию. В результате прогрева по ГОСТ 18180-72 температура размягчения у всех остатков  $> 510\text{ }^\circ\text{C}$  – возросла на  $6\text{ }^\circ\text{C}$ .

Кислотное число остатка висбрекинга (образец, отобранный в сентябре 2001 года) в процессе вакуумной перегонки возрастает с 0,19 до 0,22 мг КОН/г. Это, по-видимому, происходит в результате концентрирования в нем асфальтосмолистых веществ. Их суммарное содержание в вакуумном остатке  $> 510\text{ }^\circ\text{C}$ , в результате перегонки атмосферного остатка  $> 360\text{ }^\circ\text{C}$ , возрастает с 21 % мас. до 54,6 % мас., т.е. на 33,6 % мас.

### Заключение

В процессе вакуумной перегонки атмосферного остатка установки висбрекинга ОАО «Нафтан» происходит изменение его состава и свойств.

Увеличение содержания асфальтосмолистых веществ и уменьшение содержания масел приводит к повышению показателей температуры размягчения, растяжимости, что положительно сказывается на качестве битумов, в то же время повышается температура хрупкости и уменьшается пенетрация. В результате концентрированный остаток висбрекинга приобретает свойства, соответствующие требованиям ГОСТ 22245-90 на битумы марок БН 60/90, БН 90/130, БН 130/200.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Патенты Российской Федерации № 2037510 и № 2063939.
2. Патент 0240090 (ЕР).
3. Ишкильдин А.Ф., Александрова С.Л., Мингараев С.С. // Химия и технология топлив и масел. – 1997. – № 1. – С. 17.
4. Гун Р.Б. Нефтяные битумы. – М.: Химия, 1989.
5. Грудников И.Б. Производство нефтяных битумов. – М., Химия, 1983.
6. / Н.Ю. Белоконь, В.Г. Компанеец, Т.М. Степанова, Л.Н. Шабалина // Химия и технология топлив и масел. – 2001. – № 6. – С. 7.