

УДК 662.749.3

**ПРИЧИНИ ДЕГРАДАЦІЇ ВБИРНОЇ ОЛИВИ****Банніков Артем Леонідович,**

аспірант;

**Карножицький Павел Володимирович,**

кандидат технічних наук, доцент, доцент

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»;

**Бічев Максим Сергійович,**

студент

Харківський національний університет міського господарства ім. О. М. Бекетова

[artiksmartik@gmail.com](mailto:artiksmartik@gmail.com)

Для уловлювання бензольних вуглеводнів і нафталіну на коксохімічних підприємствах широко використовується фракція кам'яновугільної смоли (промивна олива), яка є багатоконпонентною азеотропною сумішшю ароматичних вуглеводнів, що не піддається розділенню звичайною перегонкою. Високоплавкі компоненти, що містяться в суміші (аценафтен, дибензофуран, флуорен, антрацен, карбазол), погіршують якість оливи, тому їх вилучення з промивної оливи широко висвітлюється в літературі, переважно як сировини для виробництва фотоелектричних матеріалів [1].

З метою отримання окремих компонентів з неї вилучають β-метилнафталін, флуорен, ізохінолін, азотовмісні речовини, індол, гетероциклічні азотовмісні речовини тощо. Таке різноманіття методів характеризує вбирну оливу як дуже складну фізико-хімічну систему, оскільки для вилучення окремих компонентів використовують багато різних розчинників, лужні або кислотні промивки та інші фізико-хімічні методи.

Дефіцит вбирної оливи вітчизняного виробництва, що склався у поточних умовах, спонукує пошук методів зменшення споживання абсорбенту та запобігання його деградації. Загушення кам'яновугільної вбирної оливи під час процесу вилучення бензольних вуглеводнів з коксового газу може відбуватися з кількох причин. Серед найпоширеніших можна виділити наступні: втрата частки оливи з сирим бензолом, реакції полімеризації та окиснення оливи, привнесення смолистих та твердих речовин з коксовим газом, коксоутворення під впливом високих температур, низька якість поглинача та інші.

Для дослідження причин деградації оливи застосовують найрізноманітніші методи контролю: хроматографічне визначення складу, визначення густини, в'язкості, водневого показника водної витяжки, кислотності оливи, корозійної агресивності, схильності до емульгування, фракційного складу, виходу

невикипаючого залишку, вмісту потенційних і фактичних смол, вміст речовин, нерозчинних у толуолі, вміст фенолів, основ тощо.

Використання промивної оливи для поглинання бензольних вуглеводнів пов'язане з її відносно низькою насиченістю ( $\approx 1,5-2,5\%$ ). При поперемінному нагріванні та охолодженні оливи поглинальні експлуатаційні властивості погіршуються, і тому підвищена увага приділяється як якості свіжої оливи, так і умовам її експлуатації. Особливо часто якість оливи пов'язують з її корозійною активністю, утворенням відкладень на поверхнях тепло- і масообміну, забрудненням коксовим газом, підвищеною витратою на регенерацію бензолу. Таким чином, стабілізація якості оливи дозволяє вирішити цілий комплекс проблем при експлуатації бензольної установки.

Існуючі вимоги технічних умов до вбирної оливи не можуть відобразити весь комплекс експлуатаційних характеристик, а тому актуальними є додаткові методи дослідження та оцінки поглинаючої здатності. Наприклад, компонентний склад оливи, який визначається хроматографічним методом і може нести інформацію про температуру застигання, наявність висококиплячих легкоплавких речовин (антрацен), речовин, що кристалізуються (аценафтен), розчинників (метилнафталіни, хіноліни), легколетких компонентів оливи (інден, нафталін).

Особливе місце займає вміст смолоутворюючих речовин, які можуть викликати загущення та емульгування нафти (феноли, ненасичені сполуки). Однак на сьогодні немає єдиної думки щодо необхідного вмісту навіть фенолів та азотистих основ у відпрацьованій оливі, тим більше немає розробок щодо бажаного вмісту окремих компонентів оливи, які можуть слугувати маркерами процесів полімеризації та загущення [2].

Крім вищезгаданих смолоутворювачів, сирий бензол, що видобувається з нафти, містить ненасичені сполуки амілен, гексан, циклогексан, циклопентадієн, циклогексадієн, що полімеризуються, в той час як коксовий газ містить етилен, пропілен, бутилен, бутадієн. Встановлено, що вихід ненасичених вуглеводнів мало залежить від типу вугільної шихти. Вихід етилену відбувається в широкому діапазоні температур, а спільний вихід етилену і пропілену при однакових температурах піролізу незалежно від типу вугілля свідчить про нечутливість виходу ненасичених вуглеводнів до типу вугілля, що піролізується. Таким чином, смолоутворювачі є неминучими і супутніми речовинами при вилученні бензольних вуглеводнів з коксового газу. Для підвищення стабільності промивної оливи, запобігання її втрат і збільшення циклу її експлуатації пропонується проводити гідрообробку поглинальної оливи воднем для насичення ненасичених вуглеводнів. Аналогічно пропонується очищення коксового газу від тіофену при тонкому

очищенні для хімічного синтезу. Однак такі методи є дорогими і виправдані у випадку отримання хімічних продуктів з високою доданою вартістю. Для традиційних установок необхідним є пошук технологічних методів підвищення стабільності оливи та розробка критеріїв відбору свіжої оливи підвищеної якості.

Особливо чутливими для економіки процесу уловлювання бензольних вуглеводнів є накопичення смолоутворюючих компонентів у промивній оливі. У зв'язку з погіршенням якості утилізованої оливи необхідно постійно її вивозити і поповнювати свіжою промивною оливою, що є дуже критичним в умовах зниження обсягів переробки кам'яновугільної смоли. У той же час, полімери бензольного відділу є ресурсом для отримання інде-кумаронових смол. Тому бажано поєднати проблему вилучення смолоутворюючих компонентів з відпрацьованої оливи з отриманням висококонцентрованої сировини для одержання відповідних смол.

Існують альтернативні погляди на причини деградації промивних олив. Псування промивної оливи також пов'язують зі схильністю до полімеризації таких компонентів, як аценафтен, дифеніленоксид і флуорен, втратою термічної стабільності компонентів абсорбційної оливи (аценафтену, флуорену і фенантрону) внаслідок їх окислення і полімеризації, взаємодією компонентів оливи з сірководнем, аміаком у присутності твердих частинок і заліза, потраплянням смолоподібних компонентів з коксового газу. Такі компоненти, як сірководень та органічна сірка, ціаніди, вода, аміак, смоли спричиняють порушення процесу відділення бензолу. Це призводить до утворення колоїдів у сирому бензолі та емульсій в нафтах. Таким чином, утворення полімерів бензолу є не тільки складною практичною, але й науковою проблемою.

Завданням даного дослідження є кількісна та якісна оцінка процесів деградації регенерованої відпрацьованої оливи під час експлуатації бензольних відділень за рахунок смолоутворюючих компонентів. Бажано також визначити основні фактори (температура, концентрація) процесів, що впливають на вихід смолоподібних речовин і якість відпрацьованої оливи (в'язкість, температура застигання). Крім того, у зв'язку з необхідністю отримання цінних компонентів, таких як сировина для виробництва фотоелектричних матеріалів, механізм смолоутворення за участю смолоутворюючих компонентів міг би прояснити неминучі процеси деградації промивної оливи при виділенні компонентів з використанням дорогих розчинників (іонних рідин, суперрозчинників тощо).

Зміни концентрації окремих хроматографічних компонентів промивної оливи в процесі її експлуатації визначали шляхом аналізу щоденно відібраних проб багатих і бідних олив бензольних установок, які експлуатувалися в період стабільної роботи в межах діючих регламентів підприємств. Для розрахунку

термодинамічної рівноваги реакцій з утворенням високомолекулярних сполук було взято середній вміст смолоутворюючих компонентів у промивній оливі в перерахунку на 100 кг оливи (табл. 1).

Таблиця 1. Усереднений вміст смолоутворюючих компонентів у промивній оливі

Компоненти	Маса, кг/100 кг оливи
інден	1,4
кумарон	0,14
стирол	0,05
тіонафтен	1,4

Концентрація індену у відпрацьованій промивній оливі, за даними моніторингу бензолних заводів, коливається в межах 0,4–1,2 %, вміст кумарону приблизно в 2–3 рази нижчий, а вміст стиrolу – майже на порядок нижчий.

Масові концентрації компонентів олив визначали на хроматографі «Crystal 2000 M» з програмним забезпеченням «Chromatec Analytic». Моніторинг складу оливи хроматографічним методом проводили на двох окремих установках з вогневим підігрівом оливи у два різні місяці сталої роботи. Бажано оцінити зміни вмісту аценафтену, як показника термічного окислення ароматичних вуглеводнів з подальшим їх загущенням. Тому було проведено порівняння зміни концентрації аценафтену зі зміною вмісту індену в багатій та бідній промивній оливі. За показник було взято відношення вмісту індену в суміші «інден + аценафтен» до середньомісячних концентрацій (табл. 2).

Таблиця 2. Середньомісячний вміст індену в суміші «інден + аценафтен», % для багатих і бідних відпрацьованих олив

Установка вилучення бензолу	Вбирна олива:	
	насичена	після дистиляції
№ 1, період 1	3,02	2,81
№ 1, період 2	3,13	2,86
№ 2, період 1	4,83	4,60
№ 2, період 2	4,68	4,50

Результати дослідження показали зниження вмісту індену в його умовній суміші з аценафтеном після перегонки нафти при нагріванні до 155–165 °С на всіх установках протягом усіх періодів. При цьому вміст індену в сирому бензолі не перевищував 1,7 %, а частка відгону бензолних вуглеводнів з оборотної оливи не перевищувала 1,5 %, що свідчить про незначну частку випаровування індену з сирим бензолом.

Баланс індену та аценафтену під час перегонки вбирної оливи наведено у таблиці 3. Для розрахунку взяті такі параметри: середній вміст індену в сирому бензолі 1,6 %; вихід сирого бензолу з оливи 1,5 %; вміст фракції, перегнаної до 180 °С, в сирому бензолі – 0,96; вміст аценафтену у фракції, перегнаній понад 180 °С, в сирому бензолі – 19,3 %.

Таблиця 3. Баланс аценафтену та індену, кг на 1 т промивної оливи

Компоненти	Вбирна олива:		Небалансовий залишок, кг
	насичена	після дистиляції	
<i>у вбирній оливі</i>			
Інден, кг	9,7	9,2	+0,5
Аценафтен, кг	193	194	-1,0
<i>у сирому бензолі</i>			
Інден, кг			0,24
Аценафтен, кг			0,11
На розрахункову полімеризацію індену, кг			0,26

Дані таблиць 2 і 3 показують, що принаймні перетворення індену мають пріоритет перед перетвореннями аценафтену в процесі експлуатації промивної оливи, а зменшення вмісту індену при нагріванні слід пов'язувати, головним чином, з його можливою полімеризацією. Реакційна здатність індену, згідно з цією оцінкою, вища, ніж аценафтену, а процеси полімеризації ненасичених компонентів переважають над процесами окислювальної полімеризації висококиплячих компонентів оливи.

Отже, моніторинг компонентного складу нафти показав переважання процесів полімеризації індену над термохімічною окиснювальною полімеризацією аценафтену як показника загушення нафти під дією кисню. Таким чином, вміст індену може слугувати маркером вмісту смолоутворюючих компонентів та якості нафти в цілому.

### Список використаних джерел

1. Мамуко А.С., Тсебро О.Н., Банніков Л.П., Панасенко В.А., Шустиков В.І. Influence of qualitative parameters of the coal wash oil on the work of the benzene recovery unit PJSC “EVRAZ YUZKOKS”. J. of Coal Chemistry. 2017. P. 18–23.
2. Банніков А.Л., Борисенко О.Л. Проблеми знефенолювання та підвищення якості вбирної фракції кам'яновугільної смоли (огляд). Вуглехімічний журнал. 2023. № 1. С. 18–23.