

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Луганский Артур Игоревич

**Основы технологии инициированного
крекинга гудрона**

05.17.04. Технология органических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель –

д. х. н. Козловский Р.А.

Москва – 2015 год

Ведение	5
ГЛАВА 1. Литературный обзор	8
1.1 Эволюция деструктивных термических процессов	8
1.2. Химические основы термических процессов	12
1.3. Промышленные термические процессы переработки углеводородного сырья	16
1.3.1. Термический крекинг	16
1.3.2. Висбрекинг	19
1.3.2.1. Змеевиковый (печной) висбрекинг	20
1.3.2.2. Висбрекинг в выносной реакционной камере	22
1.3.2.3. Сравнительная характеристика способов осуществления процесса висбрекинга	23
1.3.3. Коксование	28
1.4. Различные способы инициирования термического крекинга нефтяных остатков	31
1.4.1. Гидровисбрекинг и термический гидрокрекинг тяжелых нефтяных остатков	31
1.4.2. Добавка доноров водорода и фракций, снижающих коксообразование при термическом крекинге	36
1.4.3. Плазмохимический крекинг	37
1.4.4. Инициирование термического крекинга волновым воздействием	40
1.4.5 Термический крекинг тяжелого нефтяного сырья в присутствии гетерогенных инициаторов	42
1.4.6 Термический крекинг тяжелого нефтяного сырья в присутствии гомогенных добавок	45
1.4.7 Термический крекинг тяжелого нефтяного сырья при обработке его окислителями	46
1.5 Сравнительный анализ научно-технической литературы и	51

обоснование выбора направления исследований	
ГЛАВА 2. Характеристика сырья, методики проведения экспериментов и анализа продуктов крекинга	56
2.1. Исходные вещества	56
2.2. Описание установок и методики проведения экспериментов	56
2.2.1. Установка для исследования крекинга тяжелых нефтяных остатков в периодических условиях	56
2.2.2. Разработка лабораторного стенда для исследований инициированного крекинга тяжелых нефтяных остатков в непрерывном режиме	59
2.3. Методики анализов и обработки экспериментальных данных	63
2.3.1. Методика определения условной вязкости	64
2.3.2. Методика определения углеводородного состава фракций нефтепродуктов	67
ГЛАВА 3. Исследование процесса крекинга гудрона в периодических условиях	68
3.1. Исследование процесса крекинга гудрона в отсутствие инициаторов	68
3.2. Исследование процесса крекинга гудрона, инициированного кислородом воздуха	75
ГЛАВА 4. Исследование крекинга гудрона, инициированного кислородом воздуха, в непрерывных условиях	89
4.1. Исследование влияния количества инициатора на показатели процесса крекинга	89
4.2. Исследование влияния температуры и времени контакта на показатели крекинга	93
4.3. Анализ полученных результатов инициированного крекинга в режиме одновременного получения светлых фракций, битума или котельного топлива	98
ГЛАВА 5. Преимущества технологии инициированного крекинга	112

5.1. Сравнение технологий инициированного крекинга и висбрекинга	112
5.2. Экономические преимущества инициированного крекинга	117
Выводы	121
Список литературы	122

Введение

Тяжелые нефтяные фракции являются одним из неизбежных побочных продуктов нефтеперерабатывающей промышленности, а их количество напрямую связано с глубиной первичной переработки нефти.

В настоящее время из всего объема перерабатываемой в России нефти (289 млн. тонн в 2014 году) всего лишь около 40% перерабатывается в моторное топливо (бензин и дизельное топливо), а остальное составляют мазут различных марок (30%) и тяжелые нефтяные остатки (главным образом: гудрон, мазут, вакуумный газойль) [1].

Для сравнения, в западных странах и США в моторное топливо перерабатывается от 69 до 73% нефти, а глубина её переработки достигает 95%.

Следствием такой неэффективной переработки нефти в России является получение в 2014 году более 78 млн. тонн мазута [1]. Необходимо отметить, что внутреннее потребление мазута сократилось с 38 млн. тонн в 2009 до 15 млн. тонн в 2013, что связано с переводом электрогенерирующих мощностей на другие виды топлива (в основном природный газ). При этом экспорт мазута из России за рубеж постоянно растет (Таблица 1) [6], что связано с недостатком мощностей по его переработке.

Таблица 1.

Показатели экспорта мазута из РФ в 2011-2014 годах.

Показатель	2011 год	2012 год	2013 год	2014 год	2018 год (прогноз)
Экспорт мазута (млн. тонн)	29,8	44,7	64,4	67,0	73,0
Доля от произведенного мазута, %	40,7	60,0	83,9	85,5	-

Основными методами переработки тяжелых остатков нефтепереработки являются процессы висбрекинга, гидрокрекинга, термического и каталитического крекинга, которые помимо переработки мазута и утилизации тяжелых продуктов нефтепереработки позволяют получать товарную продукцию – бензин и дизельное топливо [2]. Перечисленные процессы широко используются за рубежом и уже в той или иной мере используются и внедряются на российских предприятиях (Пермском, Рязанском НПЗ, Нижнекамском комплексе НПЗ, Ярославнефтеоргсинтез, и ряде других). Однако, несмотря на то, что с 2011 года инвестиции в модернизацию нефтеперерабатывающих мощностей увеличились в 3 раза (Рисунок 1), глубина переработки нефти в России выросла всего лишь на 1,5% с 70,9 до 72,4% (Рисунок 2) [1].

Рисунок 1. Инвестиции в нефтепереработку в России (млрд. рублей) в 2011 - 2014 годах.

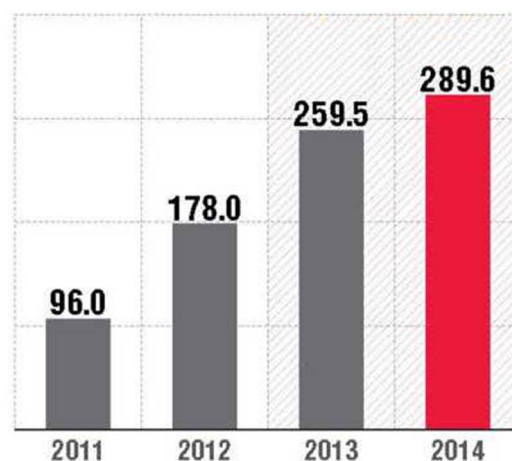


Рисунок 2. Изменение глубины переработки нефти в России в 2011-2014 годах.

Главным тормозом широкого внедрения перечисленных процессов на Российских предприятиях являются их большие капиталоемкость и энергоемкость, а также высокая стоимость. Например, технология переработки вакуумного газойля методом каталитического крекинга помимо основной стадии включает в себя две дополнительные стадии – гидроочистки от соединений серы исходного вакуумного газойля и продуктов его крекинга (бензиновой и дизельной фракций), – а процесс гидрокрекинга требует использования сложной технологии и высокого давления водорода (до 200 атм.) [3,4,7,8]. При этом финансовые затраты на строительство комплекса установки гидрокрекинга оцениваются в суммы более 1 млрд. долларов США [5].

Процессы термической конверсии нефтяных остатков характеризуются относительно низкими выходами (не более 20-40%) светлых фракций углеводородов (бензин и дизельное топливо), а тяжелые остатки процессов висбрекинга и крекинга можно использовать лишь в качестве добавок к котельному топливу [4,7,8].

Таким образом, наиболее экономичным путем увеличения глубины переработки нефти представляется разработка способа инициирования термических процессов с целью повышения их производительности и выхода топливных фракций (бензин, керосин, дизельное топливо) в режиме получения в качестве остатка востребованных товарных продуктов (различные марки котельного топлива и битума).

Работа проводилась при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта RFMEFI57714X0037.

В работе использованы некоторые результаты совместных работ с Ханикяном В.Л.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Эволюция деструктивных термических процессов

Первый патент, в котором были заложены основные принципы деструкции тяжелых нефтяных фракций в легкие продукты, методом термического крекинга был получен русскими инженерами В.Г. Шуховым и С.П. Гавриловым 1891 году [12]. Их установку можно было использовать как для перегонки нефти, так и для её крекинга – в зависимости от времени пребывания сырья в трубах. Но это техническое решение промышленного применения не получило и первую промышленную установку крекинга (куб Бартона) построили в США в 1913 г. Первоначальной целью процесса являлось получение автомобильного бензина, а затем авиационного бензина и тракторного керосина. Очень быстро этот процесс, превратился в крупнотоннажный (с 1913 по 1928 с его помощью в США было переработано 150 млн. тонн нефти) и стал основным деструктивным методом нефтепереработки в США. С его помощью не только увеличивали выход, но и улучшали качество автобензина (в последствие – авиабензина и тракторного керосина) [7,14].

Широкое развитие процесса каталитического крекинга в 40-е годы привело к снижению роли термического крекинга как ведущего вторичного процесса производства светлых нефтепродуктов, а на ряде НПЗ (особенно в США) — к полной замене его каталитическим крекингом, а в последующем, также и гидрокрекингом. Эволюция процессов по переработке нефтяных остатков в США показана на рисунке 1.1. [15].

В СССР же сложилась принципиально другая ситуация. В середине 30-х годов было проведено массовое внедрение установок термического крекинга в отечественную нефтепереработку. В результате в 1940 годах выход светлых нефтепродуктов превысил 40% и именно за счет переработки почти четверти добываемой нефти на установках термического крекинга. После Великой Отечественной войны термический крекинг тоже оставался основным процессом для получения бензина.

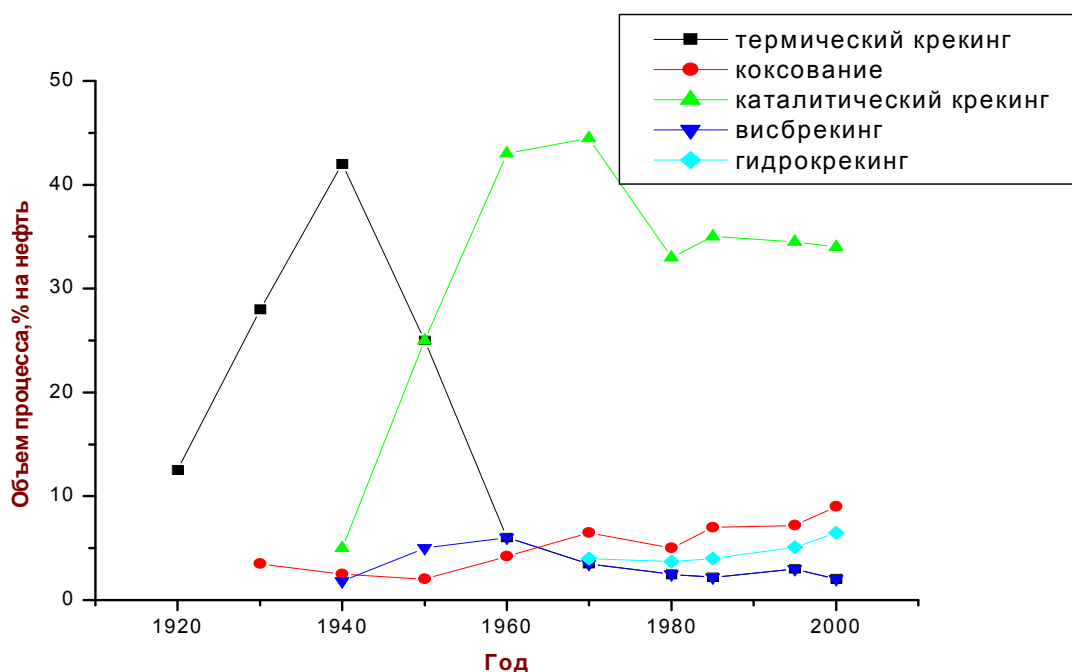


Рисунок 1.1. Эволюция процессов по переработке вакуумных газойлей, мазутов и гудронов в США.

В 1960 году функционировало более 80 установок и удельный вес по отношению к мощностям первичной переработки нефти составлял 27,5%. С учетом доли остальных методов вторичной переработки нефти, достигаемая глубина переработки составляла тогда 65%, что было очень высоким показателем в мире для того времени.

Но в 60-70 гг., в связи с резким увеличением добычи нефти с относительно низкими затратами наша страна пошла по пути расширения объемов получения светлых фракций за счет роста первичной переработки. Часть установок термического крекинга была реконструирована для осуществления атмосферной перегонки, некоторые переделаны для производства технического углерода и коксового сырья.

Однако и в настоящее время процессы термического крекинга остаются одними из основных промышленно освоенных процессов по переработке тяжелых нефтяных остатков в России. На их долю приходится 60% деструктивно перерабатываемого мазута. И как совершенно справедливо и

обоснованно утверждают авторы, [7] именно от их рационального использования и модернизации в существенной степени будет зависеть углубление переработки нефти и повышение эффективности российских НПЗ.

В свою очередь, падение удельного веса термических процессов в структуре нефтеперерабатывающей промышленности зарубежных стран продолжалось вплоть до 80-х годов, но в 80-90-х годах началось их возрождение (таблица 1.1).

Таблица 1.1.

Удельный вес термических процессов на нефтеперерабатывающих заводах СССР, России и промышленных стран Запада.

Страна	% к мощности первичной переработки нефти				
	1960 год	1970год	1980 год	1988 год	1998 год
СССР	28,4	19,1	8,4	5,7	5,5*
США	19,1	12,2	8,2	13,1	13,0
Великобритания	6,1	3,6	5,0	8,8	12,0
Италия	9,0	2,6	2,8	15,4	Нет данных
Франция	12,2	2,1	2,1	8,5	Нет данных
ФРГ	3.8	8,6	13,2	19,9	Нет данных
Япония	-	0,4	0,7	2,0	2,3

* - на НПЗ России

В настоящее время термический крекинг на многих зарубежных НПЗ применяется в форме висбрекинга. Наибольшее распространение этот процесс получил на западноевропейских НПЗ, в частности в Италии, Франции и Германии. Это связано с сокращением использования в качестве топлива прямогонных мазутов, при этом высвободившиеся ресурсы вакуумного дистиллята направляются на каталитический крекинг или гидрокрекинг, а вакуумный остаток — на висбрекинг, позволяющий существенно снизить вязкость этого остатка [18].

Процесс коксования, первоначально возникший для производства кокса в кубах периодического действия, получил свое дальнейшее развитие в виде

замедленного коксования, промышленное освоение которого началось в 30-е годы. В настоящее время процесс замедленного коксования наиболее распространен среди термических процессов.

Этот процесс является на протяжении XX века одним из основных инструментов глубокой переработки нефти, что объясняется как высокой потребностью в коксе, так и отсутствием дешевых гидрогенизационных методов переработки нефтяных остатков. Общая мощность во всем мире установок замедленного коксования составляет 130-140 млн т/год, что эквивалентно выработке 40 млн т/год кокса [7,14,16].

При этом в США сосредоточено 70% мировых мощностей замедленного коксования. Выработка котельного топлива в этой стране невелика (30-40 млн т/год) при объеме переработки около 800 млн т/год нефти, что свидетельствует о глубине переработки порядка 95% за счет широкого внедрения деструктивных, в первую очередь термических, методов переработки остатков.

Процесс термоконтактного крекинга с получением кокса (флюид-кокинг) освоен на ряде нефтеперерабатывающих заводов США, Канады и Мексики. Трудности с реализацией пылевидного кокса обусловили дальнейшее развитие этого процесса путем введения в схему установки процесса газификации кокса с выработкой низкокалорийного топливного газа. Этот процесс, получил название «флекси-кокинг».

Несомненным преимуществом термических процессов конверсии тяжелых нефтяных остатков по сравнению с термокаталитическими является более низкая требовательность к качеству сырья (содержанию металлов, коксумости), малые капитальные и эксплуатационные затраты. Новые подходы к роли и назначению термических процессов позволяют максимально эффективно использовать каждый из них, что соответствует новым тенденциям в нефтепереработке. Рационально комбинируя эти процессы с подбором схемы, наиболее предпочтительной для конкретного

предприятия, можно обеспечивать практически 100% глубину переработки нефти [17].

1.2. Химические основы термических процессов

Большинством авторов термический крекинг рассматривается как свободно-радикальный процесс, в котором превращения компонентов сырья являются совокупностью последовательных и последовательно-параллельных реакций [7, 20, 22, 23]. При этом, причиной большой разницы в энергиях разрыва связей в молекулах Н.Н. Семенов считает свойства свободных радикалов (особенно распределение электронной плотности радикалов в свободном и связанном состояниях) [19, 24].

Поскольку энергия связи С-С меньше, чем энергия связи С-Н, то первичный распад молекулы парафинового углеводорода происходит по этой связи и дает радикал, обладающий неспаренным электроном: $\bullet\text{CH}_3$, $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$, $\bullet\text{C}_3\text{H}_7$ и т. д. Продолжительность существования радикалов более сложных, чем $\bullet\text{C}_3\text{H}_7$, при температурах крекинга ничтожно мала. Они мгновенно распадаются на более простые радикалы, которые могут вступать в реакции с молекулами углеводородов, отнимая у них водород, превращаясь, в свою очередь, в насыщенный углеводород [9].

Анализ реакций, типичных для термодеструктивных процессов показывает, что термодинамическая вероятность их протекания возрастает с повышением температуры, в связи с ростом амплитуды колебаний и колебательной энергии атомов и групп в молекулах. Молекула становится более реакционноспособной. Если для какой-либо из связей в молекуле колебательная энергия превысит энергию этой связи, такая связь может разорваться. Данные о величинах энергий связей между атомами некоторых органических соединений вычислены по теплоте сгорания (таблица 1.2) [19, 20, 21].

В нефти и ее фракциях представлены все основные типы углеводородов в различных соотношениях. В ее остаточных фракциях (мазутах и гудронах) преобладают высокомолекулярные органические соединения.

Таблица 1.2.

Энергия связей атомов в некоторых органических соединениях.

Связь	Положение связи	Энергия связей, ккал/моль	Расстояние между атомами, А
C-C	В алифатических углеводородах	71.0	1.54000
C-C	В боковых цепях	80.0	-
C-C	В циклах	96.0	-
C-C	В бензоле	109.0	1.40000
C=C	В алифатических углеводородах	125.0	1.34000
C=C	То же	164.0	1.20000
C-H	В бензоле	102.0	0.95000
C-C	В альфа-положении	-	-
	$C_6H_5-CH_2-CH_2CH_3$	84.5	1.52000
	$C_6H_5-C_6H_5$	87.5	1.47000
C-C	В бета-положении	-	-
	$C_6H_5-CH_2-CH_2CH_3$	57.5	1.54000
	$C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$	47.0	1.54000
C-S	В метилмеркаптane	70.0	-
C-S	В тиоэвфирах	69-73.0	1.35000
H-S	В сероводороде	92.2	1.47000
C-N	В алифатических аминах	58.0	1.47000
C-N	В ароматических аминах	73.0	1.35000

Следовательно, в первую очередь, термическому распаду будут подвергаться высокомолекулярные углеводороды и их производные, в структуре которых имеются одинарные алифатические связи. При этом реакции распада более вероятны, чем реакции дегидрирования.

Таким образом, можно распределить классы углеводородов в следующей последовательности, по уменьшению крекирующей способности: *нормальные парафины > изопарафины > циклопарафины > ароматические > нафтоароматические > многоядерные ароматические.*

Парафиновые углеводороды крекируются, главным образом, в парафиновые и олефиновые углеводороды меньшей молекулярной массы. При этом коксообразование не имеет места в первичной реакции крекинга, так как ни углерод, ни водород практически не образуются.

Нафтенновые углеводороды в условиях термического крекинга несколько устойчивее парафиновых. Реакции их крекинга могут протекать в направлениях:

- 1) дегидрогенизация колец с образованием ароматических углеводородов;
- 2) отрыв боковой цепочки от кольца;
- 3) разрыв кольца с образованием линейного углеводорода

Расщепление непредельных углеводородов происходит труднее, чем насыщенных. Олефины крекируются с образованием двух меньших олефинов или олефина и диена, которые обычно имеют малую длину цепи, а их суммарное количество уменьшается при понижении температуры крекинга.

Особое значение для непредельных углеводородов имеют условия крекинга: при умеренных температурах и повышенных давлениях протекают реакции их полимеризации; повышенные температуры и низкое давление способствуют реакции распада непредельных на более простые молекулы. При очень жестких режимах процесса из олефинов могут образовываться ароматические углеводороды.

Весьма важной является способность непредельных углеводородов к конденсации с ароматическими углеводородами с образованием высокомолекулярных продуктов уплотнения.

Ароматические углеводороды обладают наибольшей термической устойчивостью. Это положение относится, к голоядерным ароматическим углеводородам (бензол, нафталин) и углеводородам с короткой боковой цепью (толуол, метил нафталин). Ароматические углеводороды с длинными боковыми цепями легко подвергаются крекингу, при этом образуется более простое ароматического соединения, а также парафин или олефин.

Особенностью ароматических углеводородов является их склонность к реакциям уплотнения с образованием конденсированных ароматических углеводородов; реакции уплотнения могут также происходить между

молекулами ароматического и непредельного углеводородов. В обоих случаях продукты уплотнения являются исходным материалом для образования смолисто-асфальтовых и коксовых веществ [7].

По данным [20], начало образования продуктов уплотнения зависит от состава исходного сырья и режима крекинга. Сырье, содержащее парафиновые и алкилароматические углеводороды, претерпевает в начале разложение, подготавливая материал для последующих реакций уплотнения. Таким материалом являются голядерные ароматические и непредельные углеводороды. Образование продуктов уплотнения происходит по радикально-цепному механизму через алкильные и бензильные радикалы по следующей схеме (рисунок 1.2).

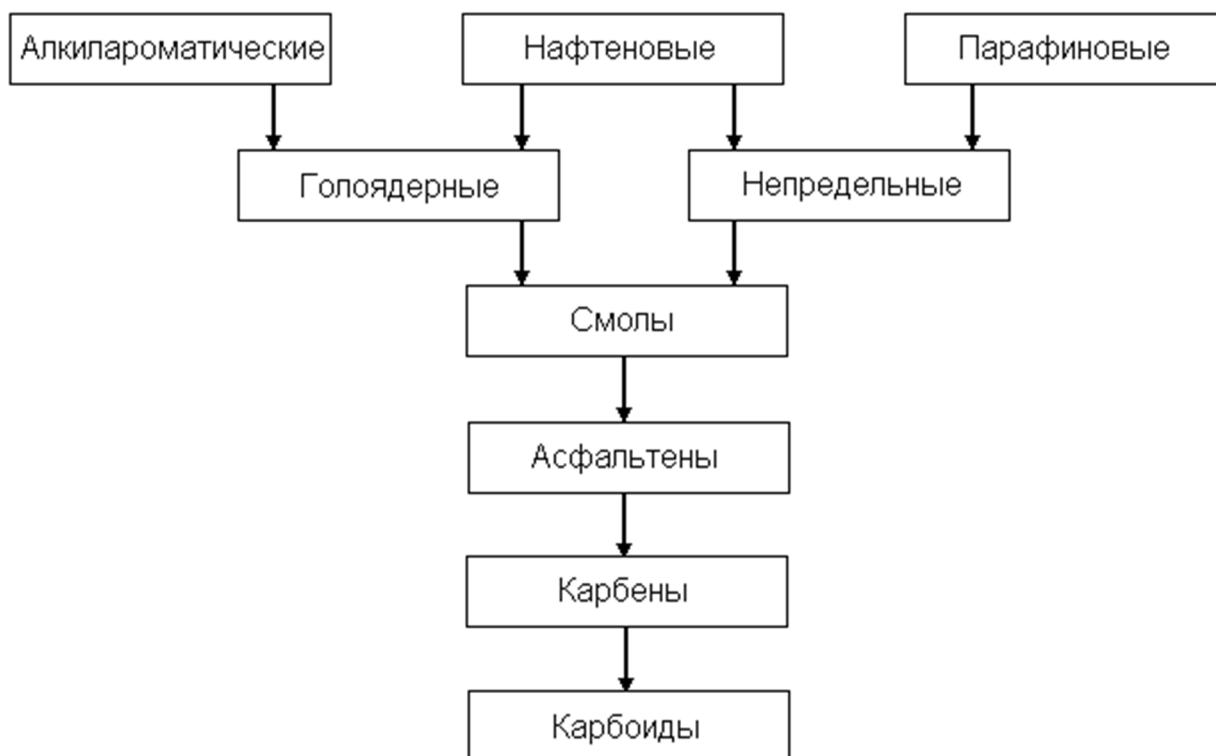


Рисунок 1.2. Химизм образования продуктов уплотнения в термодеструктивных процессах.

Каждый последующий продукт уплотнения обладает все более высоким значением молекулярной массы и степенью ароматичности, а также уменьшающейся растворимостью в органических растворителях. В качестве конечного продукта образуется твердое углеродистое вещество-кокс. Он может являться целевым продуктом, и в этом случае стремятся получить его

максимальный выход (коксование). В других случаях образование кокса не желательно.

1.3. Промышленные термические процессы переработки углеводородного сырья

1.3.1. Термический крекинг

Термический крекинг под давлением проводят для получения дополнительного количества светлых нефтепродуктов, термогазоля (сырья для производства технического углерода) и крекинг-остатка (для производства игольчатого кокса).

Термохимические реакции крекинга являются эндотермическими, и для их протекания необходим нагрев. Глубина протекания реакций зависит от продолжительности температурного воздействия, причем зависимость от времени линейная, а зависимость от температуры описывается законом Аррениуса. Процесс осуществляется под давлением от 2 до 7 МПа, при температуре 480—540°C. Выход светлых продуктов при крекинге остаточного сырья не превышает 30—35 %. Время пребывания сырья в зоне реакции составляет 1,5—2,5 мин (10—15 мин — в выносной камере).

В качестве сырья используется остаточное (мазуты, гудроны и полугудроны) и дистиллятное сырье (тяжелые газойли каталитического крекинга, тяжелая смола пиролиза, экстракты селективной очистки масел и др.).

При крекинге под давлением состав газов характеризуется значительным содержанием сухой части (метан, этан) и умеренным (25—30 %) содержанием непредельных углеводородов. Жидким продуктам крекинга свойственно присутствие непредельных и ароматических углеводородов. При средней глубине процесса крекинг-бензины обладают невысоким октановым числом (60—65). Йодные числа типичных бензинов, образующихся при термическом крекинге под давлением и коксовании, довольно высоки (80—100 г I₂ на 100 г).

Керасино-газойливые фракции (200-350°C) часто используются (после очистки) как компоненты дизельного топлива или флотского мазута, имеют йодное число 40—50 г I₂ на 100 г.

Крекинг-остатки содержат довольно много смолисто-асфальтеновых веществ и некоторое количество твердых частиц — карбонидов. Используются как компоненты котельного топлива.

Для обеспечения требуемой глубины превращения при переработке остаточного и тяжелого сырья предусмотрены специальные реакционные аппараты, в которых сырье выдерживается определенное время при температуре реакции [7, 8].

На установках термокрекинга используется двухпечная схема процесса с рециркуляцией. При этом в первой печи проходит мягкий крекинг исходного сырья, а во второй — жесткий крекинг дистиллятных рециркулируемых фракций (рисунок 1.3). Материальный баланс процесса термического крекинга представлен в таблице 1.3.

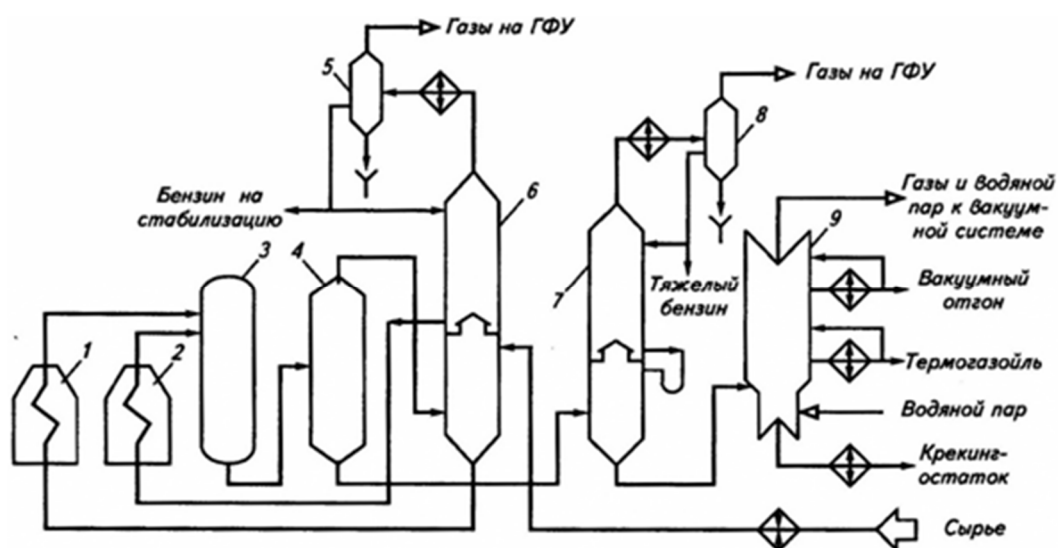


Рисунок 1.3. Принципиальная технологическая схема установки термического крекинга дистиллятного сырья.

1 - печь крекинга тяжелого сырья, 2 - печь крекинга легкого сырья, 3 - выносная реакционная колонна, 4 - испаритель высокого давления, 7 - испаритель низкого давления, 5 - ректификационная колонна, 9 - вакуумная колонна, 5 и 8 – сепараторы

Исходное сырье после нагрева в теплообменниках поступает в нижнюю секцию колонны 6. Она разделена на 2 секции полу глухой тарелкой, которая позволяет перейти в верхнюю секцию только парам. Продукты конденсации паров крекинга в верхней секции накапливаются в аккумуляторе (кармане) внутри колонны. Потoki тяжелого и легкого сырья, отбираемые соответственно с низа и из аккумулятора колонны 6, подаются в змеевики трубчатых печей 1 и 2, где нагреваются до температур соответственно 500°C и 550°C и далее поступают для углубления крекинга в выносную реакционную камеру 3. Продукты крекинга затем направляются в испаритель высокого давления 4. Крекинг-остаток и термогазойль через редукционный клапан поступают в испаритель низкого давления 7, а газы и пары бензинокеросиновых фракций — в колонну 6.

Уходящие с верха колонн 6 и 7 газы и пары бензиновой фракции охлаждаются в конденсаторе-холодильнике и поступают в сепараторы 5 и 8. Газы поступают на разделение в ГФУ, а балансовое количество бензинов направляется на стабилизацию.

Крекинг-остаток, выводимый с низа испарителя 7, подвергается вакуумной разгонке в колонне 9 на вакуумный термогазойль и крекинг-остаток.

Таблица 1.3.

Материальные балансы термического крекинга при переработке мазута (I) и смеси гудрона с тяжелым газойлем каталитического крекинга (II).

Показатель	Сырье	
	I	II
Поступило, % масс.		
мазут	100,0	-
гудрон	-	75,0
тяжелый газойль каталитического крекинга	-	25,0
Всего:	100,0	100,0
Получено, % масс.		

углеводородный газ	3,5	2,5
головка стабилизации	3,6	3,4
крекинг бензин	19,7	14,2
керосино-газойлевая фракция	5,3	3,9
крекинг-остаток	67,9	76,0
Всего:	100,0	100,0
Расходные показатели (в расчете на 1 тонну сырья).		
пар водяной, ГДж (Гкал)	0,4-0,60 (0,1-0,15)	
электроэнергия, кВт*ч	8-12	
вода оборотная, м ³	20-30	
топливо, кг	50-75	

Для регулирования времени пребывания сырья в реакционной зоне и предотвращения отложений кокса в змеевике печи на ряде установок организован ввод турбулизаторов потока сырья. В этом качестве используют до 10% (масс.) водяного пара или легкого прямогонного погона [8].

1.3.2. Висбрекинг

Висбрекинг — эффективный и гибкий термический процесс переработки мазутов и гудронов. Назначение процесса — снижение вязкости этих остатков, получение дополнительных количеств газа и дистиллятов; преимущество — выработка товарных котельных топлив пониженной вязкости без разбавления легкими топливными фракциями [27, 28]. Процесс осуществляют при давлении 1-5 МПа и температуре 430-500°С [8].

Степень превращения сырья в светлые фракции при переработке гудрона не превышает 5–20%; при переработке мазута 16–22% [7, 18]. При этом получается более 75% остатка – котельного топлива – целевого продукта этого процесса.

Из-за низкого выхода светлых фракций (15-16%) вклад процесса висбрекинга в углубление переработки нефти в США невелик [10, 11, 13]. В России, несмотря на низкие количественные и качественные показатели установок висбрекинга, из-за относительно невысокой стоимости и

технологической простоты аппаратного оформления, устойчивости и гибкости работы установок при изменении качества сырья, на установках висбрекинга перерабатывают значительную часть гудрона [25].

В настоящее время в нефтепереработке существуют две разновидности технологического оформления процесса висбрекинга [29]:

- печной висбрекинг
- висбрекинг с выносной реакционной камерой

1.3.2.1. Змеевиковый (печной) висбрекинг

В этом случае высокотемпературный крекинг осуществляется в специальном реакционном змеевике печи. Поскольку конверсия сырья в первую очередь зависит от его температуры и времени пребывания в зоне реакции, змеевиковый висбрекинг можно определить как высокотемпературный кратковременный процесс. Температура в реакционной печи составляет 480-500°C, время пребывания сырья в зоне реакции 1,5-2,0 мин.

Основное преимущество змеевиковой печи — наличие двух зон нагрева. Такая конструкция обеспечивает: большую гибкость подвода тепла, что позволяет лучше регулировать температуру нагрева сырья; легкость удаления кокса из труб печи паровоздушным способом; получение стабильного котельного топлива. Что особенно важно для нефтеперерабатывающих заводов с ограниченными возможностями смешивания топлив [28].

Сырье I — атмосферный или вакуумный остаток нагревается до заданной температуры в печи 1 (рисунок 1.4). Реакция продолжается до достижения желаемой степени конверсии в сокинговой зоне печи.

В каждый из змеевиков печи подается водяной пар II для получения требуемой минимальной линейной скорости и времени пребывания сырья в зоне реакции, а также для снижения коксообразования. После выхода из сокинговой зоны поток резко охлаждается газойлем VI для прекращения реакции и направляется в сырьевую зону фракционирующей колонны 2.

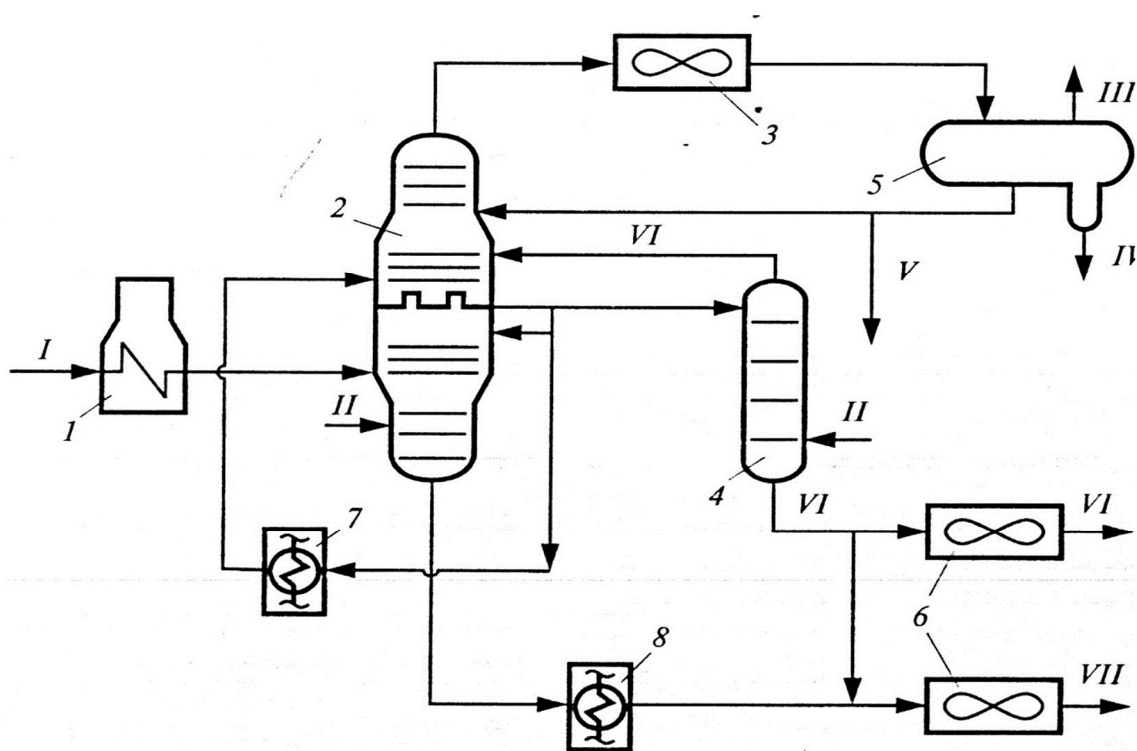


Рисунок 1.4. Схема печного висбрекинга.

1 - печь; 2— фракционирующая колонна; 3 — воздушный конденсатор-холодильник; 4— колонна отпарки газойля; 5 — сепаратор; 6— воздушный холодильник; 7,8 — узел предварительного нагрева и выработки пара; I — сырье; II — водяной пар; III — отходящие газы; IV — кислая вода; V — нестабильная бензиновая фракция; VI — газойлевая фракция; VII — котельное топливо

Отсюда жидкая фаза стекает вниз колонны, где отпаривается водяным паром для получения кубового продукта. Паровая фаза направляется в верхнюю промывную секцию, где очищается и охлаждается потоком промывной жидкости — газойля VI и бензина V. После промывки пары продолжают двигаться вверх колонны.

Газойлевая фракция из средней части фракционирующей колонны направляется в отпарную колонну 4, часть возвращается как циркуляционное орошение в основную колонну, другая часть служит охлаждающей жидкостью для квенчинга сырья. Некоторая часть газойлевой фракции VI с целью получения котельного топлива смешивается с остатком пониженной вязкости VII, основной объем выводится за пределы установки.

Пары сверху колонны 2 частично конденсируются и направляются в верхний конденсатор 3. Основной поток паров III при регулируемом давлении поступает на газофракционирующую установку. Часть углеводородного конденсата — бензиновой фракции V используется в качестве рефлюкса в колонне 2, остальная часть отводится в колонну стабилизации, кислая вода IV выводится с установки.

1.3.2.2. Висбрекинг в выносной реакционной камере

В этом процессе конверсия частично происходит в печи. Однако основная ее доля приходится на сокинг-камеру, где двухфазный поток из печи выдерживается при повышенной температуре в течение заданного времени. Висбрекинг с сокинг-камерой определяется как относительно низкотемпературный процесс, с длительным временем пребывания сырья в зоне реакции (рисунок 1.5).

Температура в выносной реакционной камере (сокинг-камера) составляет 430-450°C, время реакции 10-15 мин.

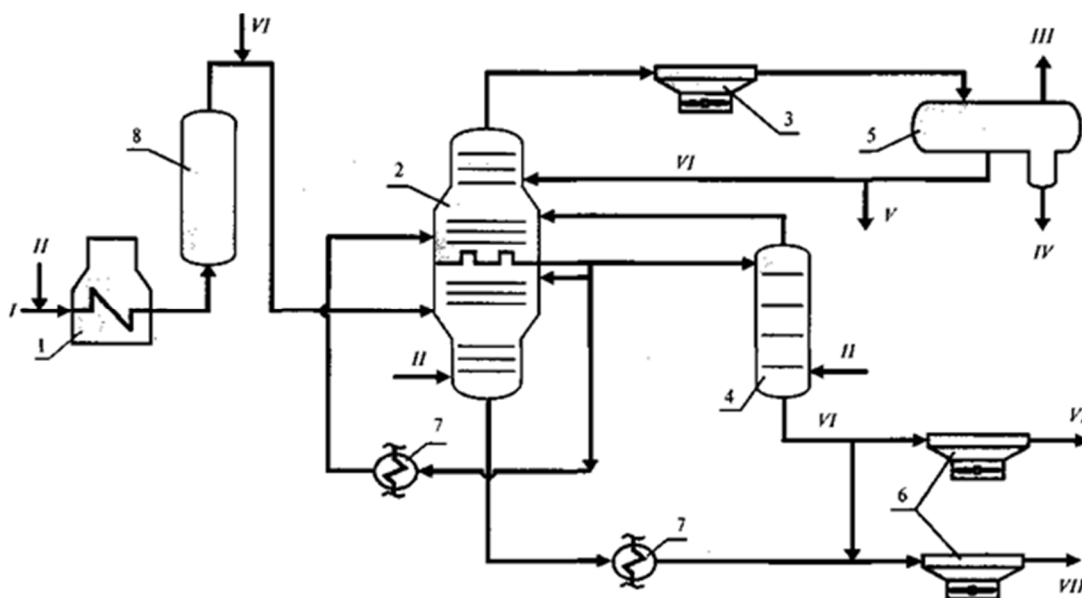


Рисунок 1.5. Схема установки висбрекинга с сокинг-камерой.

1 — печь; 2 — фракционирующая колонна; 3 — воздушный конденсатор-холодильник; 4 — колонна отпарки газойля; 5 — сепаратор; 6 — воздушный холодильник; 7 — узел нагрева и выработки пара; 8 — сокинг — камера; I — сырье; II — водяной пар; III — углеводородные газы; IV — кислая вода; V — нестабильная бензиновая фракция; VI — газойлевая фракция; VII — котельное топливо

1.3.2.3. Сравнительная характеристика способов осуществления процесса висбрекинга

Необходимо отметить следующие преимущества висбрекинга с использованием реакционной камеры перед печным висбрекингом:

1. большая продолжительность межремонтного пробега;
2. большой коэффициент использования рабочего времени;
3. более высокая селективность по выходу газойля;
4. меньшее потребление топлива и электроэнергии;
5. меньшие капитальные затраты;
6. более высокая управляемость процесса при эксплуатации благодаря возможности регулирования двух переменных: давления в сокинг-камере и температуры в печи.

Режимные показатели висбрекинга, в частности давление и температурный профиль процесса в трубчатом змеевике и с реакционной камерой, представлен на рисунке 1.6. В случае висбрекинга в трубчатом змеевике наблюдается непрерывный подъем температуры от входа сырья до выхода продуктов и не превращенного сырья (рисунок 5,а). В случае висбрекинга с реакционной камерой температурная кривая (рисунок 5,б) имеет участок с понижением температуры. При этом в трубчатом змеевике компоненты сырья нагревается до температуры 450°C и превращения проходят в реакционной камере, где за счет эндотермической реакции крекинга и потери тепла в окружающую среду температура падает с 450 до 430°C, и глубина превращения также достигает 6-7 %, что и в первом случае [18].

Подачу сырья из печи в выносную реакционную камеру можно осуществлять снизу вверх (восходящий поток) или сверху вниз (нисходящий поток). В работе [31] показано, что для жидкофазной термической деструкции наиболее эффективна подача парожидкостного потока из змеевика печи в реактор снизу вверх.

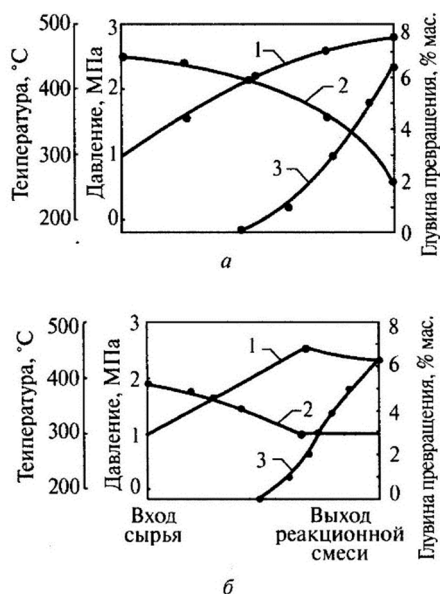


Рисунок 1.6. Характеристики процесса висбрекинга в трубчатом змеевике (а) и с реакционной камерой (б):

- 1 — температура;
- 2 — давление;
- 3 — глубина превращения

В этом случае осуществляется рекуперация тепла паровой фазы, расходуемого на превращение углеводородов жидкой фазы и поддержание повышенной температуры, снижается насыщенность общего жидкофазного объема паровой фазой и в результате становится возможным уменьшение объема реактора. При описанном способе подачи сырья достигнута конверсия 5—7 % (массовых) при температуре 430—445⁰С и объемной скорости 3,2-9,17 ч⁻¹. Такая же конверсия при подаче сырья сверху вниз достигается соответственно при 460—480⁰С и 1,09-2,06 ч⁻¹.

Таким образом, при висбрекинге в восходящем потоке оптимальной конверсии можно достичь при более низких температурах и более высоких объемных скоростях [29, 31].

С другой стороны, имеются данные, показывающие, что совпадение направления движения жидкой реакционной массы с действием гравитационных сил создает в реакторе режим идеального вытеснения без внутренних устройств и исключает коксообразование в объеме жидкой фазы [32, 33].

Зависимость эффективности процесса от варианта реализации реакционного процесса была изучена при обследовании действующих установок висбрекинга отечественных НПЗ [34]. Были рассмотрены четыре

основных варианта оформления технологического процесса висбрекинга: 1 — установка с реакционной камерой с восходящим потоком; 2 — установка с реакционной камерой с нисходящим потоком; 3 — установка печного висбрекинга с сокинг-секцией; 4 — установка висбрекинга по печному варианту.

В качестве сырья использовался сернистый гудрон западно-сибирской нефти с добавлением 5—10 % смеси асфальта установок деасфальтизации и гудрона арланской нефти. Также для получения товарного котельного топлива в остаток висбрекинга вовлекались разбавители; в вариантах 1 и 2 — газойли собственной выработки, в варианте 3—10 % легкого газойля каталитического крекинга, а в 4 варианте — 5 % тяжелого газойля каталитического крекинга и ловушечная нефть.

При таких отличиях во фракционирующей части и использовании разбавителей со стороны, достаточно сложно сопоставлять исследованные варианты по наблюдаемым материальным балансам

Для корректной оценки влияния варианта реализации реакционного устройства на результаты процесса был выбран показатель степени селективной конверсии. Поскольку целью процесса висбрекинга является получение из высоковязких остатков маловязких котельных топлив, что наиболее эффективно решается образованием значительных количеств среднестиллятных фракций собственной выработки, которые играют роль разбавителя, поэтому селективная конверсия оценивалась по выходу дистиллятных продуктов за вычетом использованных разбавителей. Определение потенциальных материальных балансов проводилось с использованием метода имитированной дистилляции, позволяющего с высокой точностью определить фракционный состав получаемого в процессе суммарного продукта (таблица 1.4).

Анализ полученных данных показал, что для достижения максимальной селективной конверсии наиболее подходят варианты с выносными

реакционными камерами, причем наилучших результатов позволяет добиться реализация технологии с камерой с восходящим потоком.

Таблица 1.4.

Реальные материальные балансы установок висбрекинга с различными вариантами реализации реакционного устройства.

№	Параметры		Выход продуктов на сырье, % масс.			
	Т, °С	Время контакта, мин	Конверсия		Селективная конверсия	Остаток 450°С+
			Газ до С ₅	Бензин С ₅ - 180°С	Газойль 180- 450°С	
1	450	11,0	3,9	8,8	30,4	56,9
2	470	4,5	2,4	9,5	20,1	68,0
3	470	3,8	2,2	5,7	18,1	74,0
4	480	1,7	2,1	5,0	12,7	80,2
4*	485	1,7	3,2	5,3	13,0	78,5

Эта технология обеспечивает максимальное пребывание тяжелой части сырья в реакционной зоне в мягких условиях, за счет чего происходит легкий крекинг исходных тяжелых углеводородов с образованием целевых среднестиллятных продуктов.

Газ и бензин не являются целевыми продуктами процесса, однако получение их из тяжелых остатков повышает глубину переработки нефти на предприятии, что позволяет также говорить о преимуществах вариантах с реакционными камерами. Печной вариант, как видно из приведенных примеров, существенно уступает остальным как по селективной, так и по суммарной конверсии и не позволяет получать товарное котельное топливо без использования дополнительных разбавителей.

Таким образом, проведенный анализ показал, что наилучшим с точки зрения достижения максимальной селективной и суммарной конверсии процесса является варианте реакционной камерой с восходящим потоком. Реализация данной технологии позволяет не только отказаться от вовлечения в котельное топливо потенциальных компонентов моторного топлива, но и получать дополнительные количества газойлевых фракций, которые могут быть использованы как моторные топлива или сырье каталитического

крекинга. Сравнение свойств тяжелого вакуумного газойля (ТВГ) висбрекинга с прямогонным вакуумным газойлем (ПВГ) показывает, что по таким параметрам, как содержание парафин-нафтеновых углеводородов и легкой ароматики, коксуемости и содержанию металлов можно рекомендовать его в качестве компонента сырья каталитического крекинга [34].

В этом случае встает проблема поиска разбавителей для доведения вязкости крекинг остатка до норм, предъявляемых к товарным котельным топливам. Оптимальным решением является использование в качестве разбавителя (по схеме замещения) тяжелого газойля каталитического крекинга (ТГКК). При смешении остатка висбрекинга с ТГКК не образуется разрыв во фракционном составе получаемого котельного топлива. По своему групповому углеводородному составу ТГКК обладает большим сродством к остатку висбрекинга.

Еще одним способом доведения остатка висбрекинга до требований ГОСТа по вязкости является технология с дискретной перегонкой, которая позволяет снизить выход котельного топлива с 92–94% до 55–70% [35].

По этому способу предлагается остаток висбрекинга разгонять на три фракции: легкий газойль, тяжелый газойль и тяжелый остаток, затем легкий газойль смешивают с тяжелым остатком при соотношении 10-50% легкого газойля и 50-90% тяжелого остатка, а тяжелый газойль и оставшуюся часть легкого газойля используют в качестве сырья для производства моторных топлив. Пределы кипения и выход фракций корректируют в зависимости от природы исходного сырья и заданной вязкости котельного топлива.

В таблице 1.5 сопоставлены балансы традиционного висбрекинга и висбрекинга с дискретной перегонкой продуктов реакции.

Как видно из приведенного примера, предлагаемый способ позволил уменьшить выход котельного топлива до 55-70%, в то время как в способе по прототипу выход котельного топлива составил 90,7%, что дает возможность расширить производство моторных топлив.

Таблица 1.5.

Материальные балансы традиционного висбрекинга и висбрекинга с дискретной перегонкой продуктов реакции.

Продукт	Выход			
	Традиционная схема		Висбрекинг с дискретной перегонкой продуктов реакции	
	%	тыс. т/год	%	тыс. т/год
Сырье – гудрон	100	1100	100	1100
Получено:				
газ (по C ₄)	3,3	36	3,3	36
бензин (нк-180 С)	5,3	59	5,3	59
газойлевая фракция	-	-	35,7	392
котельное топливо марки М100	90,7	997	55,0*	605
Итого	100	1100	100	1100

*-Зависит от перерабатываемой нефти и колеблется в пределах 55-70%.

Сравнение змеевикового висбрекинга и висбрекинга с выносной реакционной камерой указывает на очевидные экономические преимущества процесса с сокинг-камерой. Однако этот процесс имеет ряд недостатков. Основной из них — сложность очистки печи и выносной камеры от кокса, для которой требуется более сложное оборудование.

У каждого из этих способов технологического оформления процесса висбрекинга есть свои преимущества и недостатки. Поэтому решение о применении той или иной технологии принимается исходя из типа нефтеперерабатывающего предприятия, а также мощностей по переработке дистиллятных продуктов [7, 8, 29].

1.3.3. Коксование

Коксование – одна из наиболее жестких форм термического крекинга нефтяных остатков с целью получения дополнительного количества светлых нефтепродуктов и нефтяного кокса. Процесс проводится при давлении от атмосферного до 7 МПа и температуре 480-560°С.

В качестве сырья используют тяжелые нефтяные и кубовые остатки различных производств: гудроны, мазуты, смолы пиролиза, крекинг-остатки.

Также, возможно использование сланцевых смол, тяжелой битуминозной нефти [7, 8].

Существуют два основных технологических варианта коксования - замедленное и непрерывное в «кипящем» слое (термоконтактный крекинг) [37-39].

В процессе замедленного коксования выход дистиллятных продуктов в зависимости от свойств исходного сырья и условий проведения процесса может достигать величины порядка 60%, выход этих продуктов при коксовании «флюид» значительно выше. Однако, кокс, образующийся при замедленном коксовании, находит широкое применение, в свою очередь, утилизация порошкообразного кокса, образующегося в процессе «флюид», вызывает серьезные затруднения [26]. Среди установок замедленного коксования наибольшее распространение получил вариант фирм Луммус, а также Фостер Уилер (рисунок 1.7) [14].

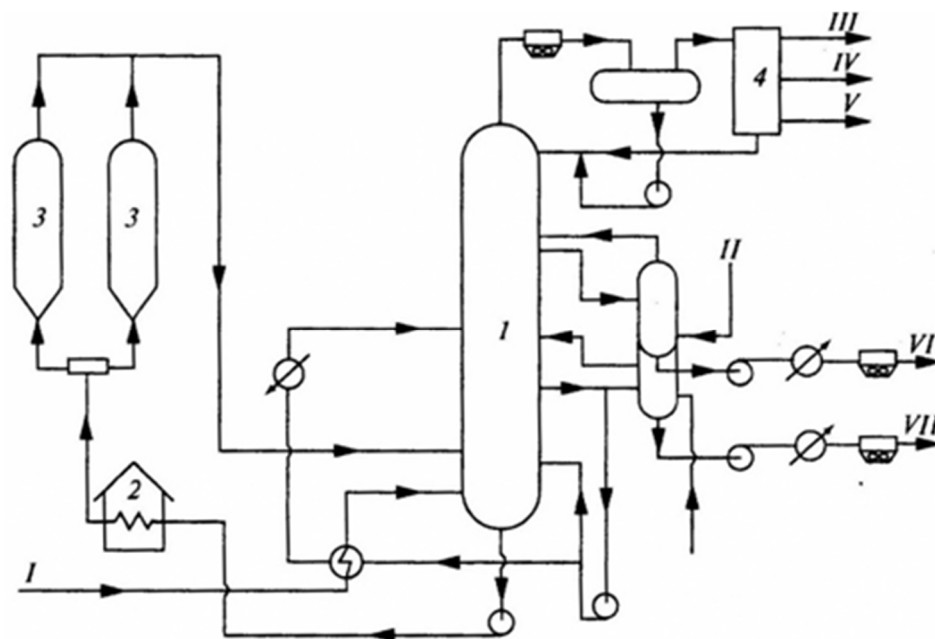


Рисунок 1.7. Схема установки замедленного коксования по технологии Луммус.

1 — ректификационная колонна; 2 — нагревательная печь; 3 — необогреваемые камеры, 4 — блок разделения бензина и газа; I — сырье; II — пар; III — топливный газ C_1-C_2 ; IV — фракция C_3-C_4 ; V — бензин; VI — легкий газойль; VII — тяжелый газойль

В последние годы за рубежом интенсивно развивается процесс Fluid Coking (флюид-кокинг). Этот процесс имеет ряд принципиальных технологических решений, позволяющих ему занимать важнейшее место среди процессов термолитиза углеводородных остатков (рисунок 1.8).

1. Теплота для протекания реакции выделяется при частичном сгорании кокса в печи.

2. Нагретое до 550°C остаточное сырье распыляется над псевдооживленным слоем кокса. При этом реакции коксования протекают в тонкой пленке на поверхности частиц кокса.

3. Парообразные продукты из реактора проходят через циклонные фильтры в верхней его части и подаются в скруббер. Циклонные фильтры удаляют частицы кокса и других твердых веществ из продукта. Очищенная продукция из верхней части скруббера направляется в колонну фракционирования.

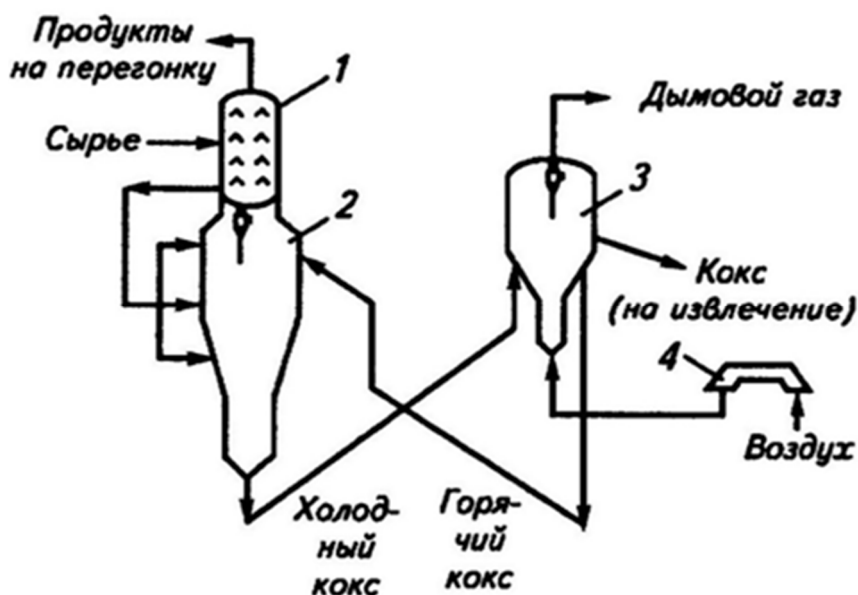


Рисунок 1.8. Технологическая схема процесса Fluid Coking.

1 – скруббер; 2 – реактор; 3 – печь; 4 - воздуходувка

Развитие процесса Fluid Coking неразрывно связано с совершенствованием процесса Flexi Coking (флекси-кокинг - сочетание технологии флюид-кокинг с газификацией кокса). В технологии Fluid Coking кокс, не используемый для получения технологического тепла, извлекается в

качестве конечного продукта. В технологии Flexicoking излишки кокса направляются в газификатор. Кокс реагирует с паром и воздухом при температуре 930 °С. При этом образуется насыщенный СО низкокалорийный газ, который используется в качестве чистого топлива.

Технологии Fluid Coking и Flexicoking представляют собой непрерывные процессы в псевдооживленном слое. Эти технологии имеют потенциал увеличения выхода продукции по сравнению с технологией замедленного коксования. Более короткое время пребывания сырья на установке коксования может повысить выход жидкой фракции и снизить выход кокса, однако при этом снижается качество продукции [7, 8].

1.4. Различные способы иницирование термического крекинга нефтяных остатков

1.4.1. Гидровисбрекинг и термический гидрокрекинг тяжелых нефтяных остатков

Термический гидрокрекинг («Дина-крекинг») - процесс термического крекинга в присутствии водорода позволяет, увеличить выход светлых нефтепродуктов и одновременно понизить содержание в них серы [7]. Этот процесс обеспечивает переработку разнообразного остаточного сырья с высокой коксуемостью и большим содержанием металлов, азота и серы.

В процессе горячее сырье вводится в верхнюю часть вертикального трубчатого реактора и подвергается превращению в «кипящем» слое инертного теплоносителя в присутствии водородсодержащего газа. Выделяющийся кокс осаждается на частичках носителя, которые непрерывно опускаются вниз и, пройдя отпарную зону, поступают в нижнюю часть реактора. В ней происходит газификация кокса парокислородной смесью с образованием водородсодержащего газа, поток которого поднимается вверх. При этом, двигаясь через отпарную зону, газ отпаривает с поверхности носителя адсорбированные углеводороды; затем он поступает в верхнюю часть реактора, поставляя необходимый для реакции водород. Частички

носителя после выжига кокса в зоне газификации подаются через транспортную трубу в зону реакции, расположенную в центре реактора.

Для процесса «Дина-крекинг» характерно высокое содержание бензина в жидких продуктах, причем рециркуляция дистиллятов дополнительно увеличивает выход бензина.

Таблица 1.6.

Выход продуктов в процессе «Дина-крекинг».

Продукт	Выход продуктов, % об.	
	Без рециркуляции	С рециркуляцией
Фракция С1-С3	12-17	11-19
Фракция С4-204°С	28-45*	34-56*
Фракция 204°С -371°С	11—21**	5-31**
Фракция >371°С	16-29	7-26
Кокс***, % масс.	10-22	12-21

* - Содержание серы 0,6-1,3% масс.

** - Содержание серы 2,9-4,5% масс.

*** - Превращается в водород, оксид углерода и диоксид углерода.

Оптимальное давление для получения максимального количества жидких продуктов — 2,8 МПа, для получения максимального количества топливного газа — 4,2 МПа. В зависимости от необходимого набора продуктов температуру в зоне термического гидрокрекинга изменяют от 500°С до 760°С, а в зоне газификации — от 927°С до 1038°С.

Парциальное давление водорода составляет 0,9—1,0 МПа; при этом происходит заметное гидрообессеривание (в зависимости от типа сырья — на 30—65%) и гидрирование диеновых углеводородов.[7].

Также, исследования процесса гидровисбрекинга проводились в ИПНХП АН РБ (ранее БашНИИ НП) в 1982—1992 годах [47, 48].

В качестве сырья использовались прямогонные остатки различных сернистых нефтей. Процесс гидровисбрекинга проводился под давлением 3-10 МПа, температуре 450-530°С и соотношении водород: сырье 750 л/л.

Выход бензиновой и газойлевой фракций при этом достигает 30% (масс.) на сырье. Остаток в зависимости от глубины отбора газойлевых фракций представляет собой либо котельное топливо, либо более тяжелый

продукт - сырье замедленного коксования. Так, получаемый при гидровисбрекинге гудрона западносибирской нефти остаток выше 330°C содержит по сравнению с сырьем меньше серы (2,2% масс. в сырье против 1,2% масс. остатке >330°C) и по вязкости (15,5°ВУ), температурам вспышки (122°C) и застывания (+22°C), а также другим показателям соответствует котельному топливу М-100. В случае получения сырья замедленного коксования — остатка выше 500°C широкая газойлевая фракция 200—500°C может быть использована как компонент сырья каталитического крекинга и гидрокрекинга.

По мнению авторов [47] эффект от использования водорода в процессе висбрекинга достигается благодаря содержащимся в металлорганических соединениях нефтяных остатков каталитически активным металлам - никелю, ванадию и др., а также высокой концентрации водорода в зоне реакции. Так, при содержании никеля и ванадия более $1,5 \cdot 10^{-2}$ % масс., гидрогенолиз сероорганических соединений достигает около 50%; при содержании металлоорганических соединений на три порядка меньше ($2,2 \cdot 10^{-5}$ % масс.), эффекта обессеривания не наблюдается.

Для более глубокого протекания реакций гидрогенолиза необходима активация молекул углеводородов сырья, что реализовано в процессах гидроконверсии в присутствии вводимых в сырье прекурсоров катализатора [49]. Так, в созданной в ИНХС РАН и ГрозНИИ технологии гидрогенизационной переработки гудрона, формирование наноразмерных частиц катализатора из солей молибдена, кобальта, никеля, вольфрама происходит непосредственно в реакционной среде [50, 52]. Процесс проводят при давлении 6-10 МПа, температуре 435-450°C и кратности циркуляции ВСГ 800-1500 $\text{нм}^3/\text{м}^3$. В этих условиях образование кокса минимально. Конверсия сырья в этих условиях достигает 90-95%. Установка гидроконверсии состоит из блоков приготовления прекурсора катализатора, подготовки сырья, нагрева сырья и ВСГ, реакторного блока, сепарации и разделения продуктов, регенерации катализатора и выделения металлов из

остаточных продуктов процесса. Осуществление процесса при относительно невысоком (по сравнению с традиционными процессами гидрокрекинга остаточного сырья) давлении ВСГ обеспечивает снижение капитальных и эксплуатационных затрат.

По аналогичной технологии осуществляется переработка битуминозных нефтей в Канаде [51]. В процессе используется нефтерастворимый прекурсор катализатора на основе соединений железа и молибдена. В реактор вводится поток сырья, рециркулята, ВСГ и прекурсора катализатора. Конверсия сырья превышает 90% при степени обессеривания 65%.

Также известен процесс гидровисбрекинга (*Акваконверсия*), предложенный фирмами Фостер Уилер и ЮОПи [7], направлен на превращение нефтяных остатков в присутствии водяного пара с использованием катализаторов на основе неблагородных металлов, растворимых в нефтяном сырье. Каталитическая система обладает двойным действием. Первый компонент катализатора инициирует диссоциацию молекул воды с образованием свободных радикалов водорода и кислорода. Второй компонент катализатора стимулирует реакции деструкции углеводородов и присоединения к ним водорода.

В результате подавляются реакции конденсации ароматических структур с образованием высокомолекулярных ненасыщенных систем, и возрастает роль реакций, способствующих формированию более легких, богатых водородом углеводородов.

Поточная схема (рисунок 1.9) подобна обычной схеме процесса висбрекинга, но содержит дополнительные элементы: линии для подачи водяного пара и систему ввода и вывода катализатора. В отдельных случаях предусматривается также дополнительная подача в зону реакции водородсодержащего газа.

Сырьем процесса служат гудроны с началом кипения более 500°C. Особенностью процесса гидровисбрекинга (в отличие от висбрекинга)

является возможность производства остаточных топлив, характеризующихся высокой стабильностью при значительном выходе светлых дистиллятов.

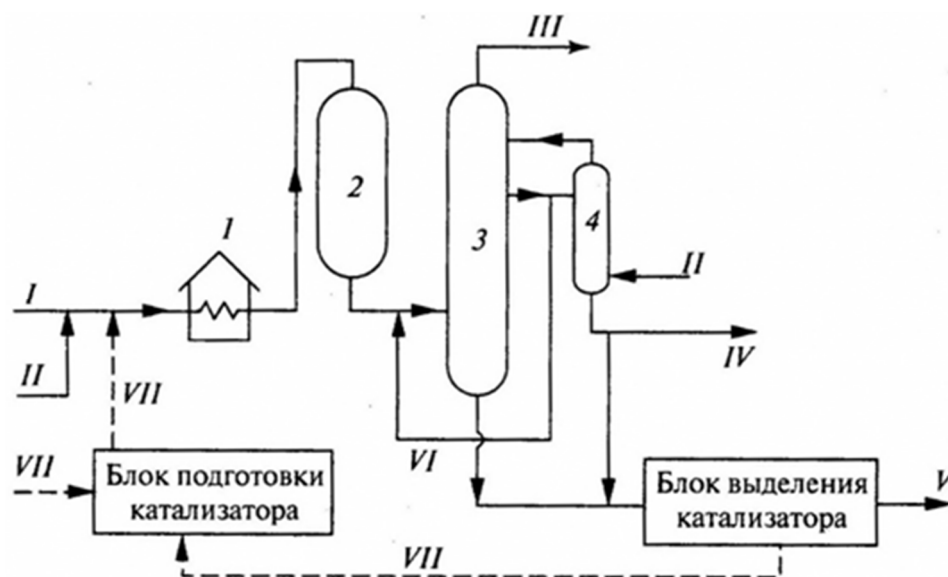


Рисунок 1.9. Схема процесса гидровисбрекинга.

1 — печь; 2 — реактор; 3 — ректификационная колонна; 4 — отпарная колонна. I — сырье; II — водяной пар; III — газ + бензин; IV — легкий газойль; V — остаток; VI — квенч; VII — катализатор

Таблица 1.7.

Показатели процесса гидровисбрекинга.

Показатель	Значение
Качество гудрона — сырья процесса гидровисбрекинга	
Плотность, кг/м ³	1029
Содержание, % массовые:	
серы	2,91
азота	0,42
ванадия	0,05
асфальтенов	14,3
Коксуемость по Конрадсону, % масс.	21,2
Вязкость при 100°С, сСт	7150
Содержание фракций, % масс.:	
фракция 350-500°С	4,85
фракция > 500°С	95,15
Материальный баланс процесса гидровисбрекинга, % масс. по сырью	
Углеводородные газы	2,3
Фракция н.к.-165°С	4,4
Фракция 165-350°С	16,5
Фракция 350-500°С	21,2
Остаток, фракция 500°С—к. к.	55,6
Итого	100,0

При более мягких режимах процесса выход фракции 165—350°С может быть уменьшен до 12,3-15,8% с одновременным увеличением выхода остатка до 60—64% и неизменном выходе фракции 350—500°С.

Выход дистиллятных продуктов по сравнению с обычным висбрекингом увеличивается при прочих равных условиях на 11-25% массовых.

Дистиллятные продукты процессов обычного висбрекинга и гидровисбрекинга мало различаются между собой, однако остаток (фракция >500°С) процесса гидровисбрекинга характеризуется меньшими значениями плотности и вязкости, при более низких показателях по содержанию асфальтенов (15% против 24%) и коксумости (22% против 25,7%).

1.4.2. Добавка доноров водорода и фракций снижающих коксообразование при термическом крекинге

В работе [53, 54] показано, что введение ароматических концентратов в сырье висбрекинга гудрона обеспечивает снижение коксоотложения на поверхности аппаратуры, в результате чего увеличивается непрерывный пробег установки. В качестве ароматических добавок используют экстракты селективной очистки масел, термогазойли, газойли коксования и каталитического крекинга. При этом необходимо отметить, что растворяющая способность перечисленных компонентов снижается в ряду: каталитический газойль, газойль коксования, термогазойль, экстракт селективной очистки [53]. Отмечается, что высокоароматичные газойли отличаются высокой термостойкостью, поэтому они практически не участвуют в увеличении выхода легких фракций.

Наряду с использованием ароматических добавок, изменяющих растворимость дисперсионной среды, разработаны варианты интенсификации термодеструктивных процессов введением в сырье нафтеноароматических углеводородов, служащих донорами водорода. Отщепление атомов водорода от молекул нафтеноароматических углеводородов обеспечивает вовлечение в процесс водорода, поэтому выход и качество жидких продуктов несколько увеличиваются. Образующиеся из

добавки ароматические углеводороды повышают растворяющую способность дисперсионной среды, в результате чего пороговая концентрация асфальтенов повышается [49].

В качестве доноров водорода предложено использовать смесь каталитического газойля с гидроочищенным дизельным топливом, смесь гидроочищенного дизельного топлива и газойля термического крекинга, при этом содержание донора водорода в сырье составляет 9-25% масс. [55, 56].

Известен процесс, где в качестве донора водорода предлагается использовать гидрированный тяжелый газойль коксования [57]. В данной схеме остаток печного термического крекинга направляется на установку замедленного коксования. Такая схема включает блок гидрирования, что приведет к удорожанию процесса.

Разработан процесс термического крекинга [58], в котором смесь сырья, донора водорода и раствора дисульфида аммония выдерживают в течение нескольких часов при температуре 350-400°C. После чего от смеси отделяют жидкие продукты, а остаток направляют на установку висбрекинга или замедленного коксования. Показано, что введение в сырье раствора сульфида аммония ускоряет процесс, позволяет повысить конверсию сырья, при незначительном коксообразовании. В качестве донора водорода в данном процессе используют гидрированные нафталин, антрацен, фенантроны. Также, добавка доноров водорода типа тетралина (2—5% масс.) дает возможность увеличить выход бензиновой фракции и снизить коксообразование [7, 30].

1.4.3. Плазмохимический крекинг

Химические процессы, протекающие в низкотемпературной плазме, отличаются от термических процессов и процессов, протекающих в присутствии катализаторов, по ряду специфических особенностей, позволяющих осуществлять многие химические реакции с более высокой эффективностью. Одной из таких особенностей является протекание плазменных процессов в неравновесных условиях, что дает возможность

успешно осуществлять термодинамически затрудненные реакции. Высокая управляемость и высокая селективность по целевым продуктам плазмохимических реакций обеспечиваются регулированием времени пребывания сырья в зоне реакции, за счет регулирования скорости и объема подачи сырья в реакционную камеру [59].

Процесс основан на бомбардировке сырья ионами водорода и гидроксильной группы в реакторе без доступа кислорода воздуха, при этом ионы подаются в камеру в виде плазмы [60]. Благодаря высокой концентрации ионов и радикалов в плазме, химические реакции протекают с чрезвычайно высокими скоростями за $10^2 - 10^5$ с [59], что, в свою очередь, не требует применения катализаторов и дает возможность снижать габаритные размеры плазменных реакторов.

Так, при переработке фракции $> 330^\circ\text{C}$ методом плазмохимического гидрокрекинга при давлении в реакционной камере 0,08 МПа и времени воздействия плазмы на сырье $2-3 \cdot 10^{-3}$ с, образуется до 95% масс. фракции $< 320^\circ\text{C}$. Плазмотрон при этом потребляет 60 кВт/ч электроэнергии [60].

Также известен способ крекинга тяжелых нефтяных фракций [61], включающий термическую обработку при температуре $360-420^\circ\text{C}$ в активной зоне исходного сырья путем плазмохимического воздействия высокочастотной плазмой интенсивностью $0,05 \div 0,2$ Вт·см² (таблица 1.8). Сырье до обработки в активной зоне предварительно нагревают. Частота плазмы при этом от 10^2 Гц до 10^8 Гц.

Таблица 1.8.

Результат плазмохимического крекинга.

Параметры	Пример 1	Пример 2	Пример 3
Интенсивность ВЧ плазмы, Вт·см-2	0,05	0,12	0,2
Несущая частота, Гц	106	4-106	108
Удельные энергозатраты, кВт/ч на 1 кг сырья	0,034	0,087	0,27
Производительность, м3/час	0,3	0,3	0,3
Глубина переработки, %	63	70	74

Максимальная глубина переработки сырья достигает 74% масс. По мнению авторов, реализация данного процесса не требует создания специальных технологий, а изготовление плазменного генератора может быть осуществлено на любом известном оборудовании.

В работе [62] рассматривается плазмохимический пиролиз гудрона, направленный главным образом на получение этилена, ацетилена и технического углерода.

В качестве плазмообразующего газа использовались водород и метан водородная смесь (МВС). Тепловой коэффициент полезного действия плазменной струи составляет 3—5 кВт/м³, что соответствует ее температуре 3200— 4700°С. В качестве катализатора использовали технический углерод, до 7% (масс.) на сырье. Результаты пиролиза гудрона с использованием низкотемпературной водородной плазмы приведены в таблице 1.9.

Таблица 1.9.

Результаты плазмохимического гидрокрекинга гудрона.

Показатели	Опыт		
	1	2	3
Полезная мощность плазмотрона, кВт*ч	10	10	10
Расход, кг/ч			
гудрона	5	4,7	4,4
МВС	0,5	0,44	0,43
природного газа	0,4	0,4	0,4
фракции C ₃ —C ₄	0,3	0,3	0,3
Затраты энергии на разложение гудрона, кВтч/кг	2	2,13	2,27
Конверсия сырья, %	100	100	100
Выход, % (масс.) на сырье			
ацетилена	23,9	24,2	24,9
этилена	20,16	19,8	19,6
фракции C ₃ —C ₄	7,14	6,8	6,7
фракция C ₅	0,07	0,1	0,07
сероводорода	3,33	3,33	3,33
МВС	21,6	21,57	21,4
технического углерода	17,1	17,5	17,3
Концентрация катализатора, % (масс.)	6,7	6,7	6,7

При этом отмечается, что энергозатраты при плазмохимическом способе гидрокрекинга тяжелых углеводородов в 2.4 раза ниже по сравнению с традиционными методами их переработки [36].

1.4.4. Инициирование термического крекинга волновым воздействием

В последнее время широко проводятся исследования влияния физических воздействий на протекание различных процессов переработки нефти.

Так, показана возможность интенсификации процесса висбрекинга воздействием на сырье постоянного магнитного поля [40, 41, 63]. Данное воздействие позволяет повысить гомогенность нефтяной системы и увеличить глубину переработки сырья при пониженном коксообразовании.

В работе [63] рассматривается процесс двухступенчатого висбрекинга, Исходное сырье нагревается, при воздействии на него электромагнитным полем перед подачей на первую ступень – в печь крекинга, где нагревается сырье до 420-460°C. После печи поток сырья и продуктов термического разложения поступают в реакционную секцию. Магнитная индукция поля 0,1-0,4 Тл при скорости потока 0,003-0,05 м/с и постоянной температуре.

Выход фракции >300°C достигает 30-33% масс., при этом полученный остаток соответствует требованиям нормативной документации на котельное топливо марок М40 и М100. Таким образом, данный способ позволяет проводить процесс переработки тяжелого углеводородного сырья с большей эффективностью, а именно: снизить температуру висбрекинга, получить большее количество светлых дистиллятных фракций, получить товарное котельное топливо, уменьшить коксообразование, и, таким образом, увеличить пробег установки между остановками для очистки аппаратуры от кокса.

Управление процессами термополиконденсации возможно также при реализации дополнительного подвода физической энергии в виде акустической кавитации (*процесс Термакат*) [64, 65]. В качестве генераторов

акустических колебаний используют гидроакустические излучатели роторного типа. Сырье нагревается в печи и поступает в реактор. Энергия, затрачиваемая на деструкцию углеводородов, восполняется при помощи кавитационно-акустических насосов, которые служат для циркуляции продуктов между реактором и ректификационной колонной, остаток из которой возвращается в печь. Заметно интенсифицируется деструкция и резко замедляется коксообразование. В результате этого достигается высокая глубина превращения сырья в светлые фракции. Материальный баланс процесса приведен в таблице 1.10.

Таблица 1.10.

Материальный баланс мини – НПЗ.

Наименование продуктов	Выход продуктов, масс. % на нефть	
	По технологии «первичка»	По технологии «первичка» + ТЕРМАКАТ
Взято: нефть	100	100
Получено:		
Газ, топливный	2	5
Бензин (компонент А-76)	12	20
Дизельное топливо сернистое	20	45
Мазут высокосернистый	66	-
Битум дорожный	-	30

Как видно, общий выход светлых нефтепродуктов по технологии Термакат в 2 раза выше, чем на «первичке»: 65 % масс., против 32 % масс. Надо отметить, что получаемые дистиллятные фракции для доведения по требованиям качества до моторных топлив требуют применения методов сероочистки, при этом вместо высокосернистого мазута, квалифицированная реализация которого весьма проблематична, получают высококачественные дорожные битумы с температурами размягчения по КиШ $> 53^{\circ}\text{C}$ и застывания $< -18^{\circ}\text{C}$.

Эффект ультразвукового воздействия позволяет существенно увеличить выход парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов до 15-20% и выше. Процесс ультразвуковой обработки проводят после введения в сырье воды. В соответствии с известным способом [66, 67] сырье подается в зону обработки, где осуществляют ультразвуковую обработку сырья с интенсивностью излучения 1-10 МВт/м², а статическое давление поддерживают в диапазоне 0,2-5,0 МПа, при этом в зоне обработки создают замкнутый циркуляционный контур, куда одновременно с сырьем подают диспергирующее вещество, в частности воду, в количестве 1-80 об. % и жидкую фазу, образовавшуюся в процессе разделения обработанного сырья.

Авторам работы [68] также удалось повлиять на протекание термического крекинга при воздействии ферромагнитного вихревого слоя, на остаточное нефтяное сырьё. Воздействие магнитно-вихревым полем, создаваемым магнитно-вихревым полем ферромагнитных иголок, осуществляли с напряженностью 0,05-0,2 Тл при температуре обработки 80-150°С. Дальнейший процесс висбрекинга, проводимый под давлением 2,5-5,0 МПа и температуре 410-450°С, позволил увеличить выход светлых фракций до 20-25%.

1.4.5 Термический крекинг тяжелого нефтяного сырья в присутствии гетерогенных инициаторов

Значительное количество исследований посвящено процессам термического крекинга нефтяных остатков при использовании в качестве инициаторов различных твердых частиц – горючих ископаемых (сланцы, уголь) [42-46, 69-71], свежих или отработанных цеолитов и катализаторов [72-74], смеси сланцев с цеолитами [75,76], в т.ч. с добавками органических соединений (конденсированные ароматические соединения, сланцевое масло и др.) [77-80].

Отмечается, что данные процессы можно осуществлять в более жестких условиях, поскольку отложение кокса происходит преимущественно не на теплообменной поверхности аппаратуры, а на развитой поверхности

твердой фазы, которая выносится вместе с жидким потоком из печи, в результате чего закоксовывание нагревательных поверхностей заметно уменьшается. Все это позволяет достигать большую глубину превращения тяжелого сырья [49]. Кроме того, отмечается, что наряду с выведением кокса из системы, твердая фаза может проявлять и каталитические свойства – инициировать процесс деструкции крупных молекул углеводородов.

Так в патенте [42] переработку мазутов, гудронов, крекинг-остатков, тяжелых смол пиролиза и тяжелых нефтей предлагается проводить при 390-440°C и 0,2-5,0 МПа в смеси с мелкодисперсным сапропелитом, взятым в количестве 5-25%. В качестве источника сапропелита могут быть использован горючий сланец, сапромиксит, рабдописсит, боксид и кеннель. При переработке гудрона в проточных условиях при времени контакта 0,5-1 час выход светлых фракций составил, %масс.: газа – 3,5÷6,2%, бензиновой фракции – 10,2÷16,7%, дизельной фракции – 33,8÷48,3%, крекинг-остаток – остальное, который может быть использован как компонент асфальтобетона. При использовании более мелкой и узкой фракции сапропелита (20-30 мкм) выход светлых фракций может быть увеличен до 64,5% [43].

В патенте [71] предлагается способ, в котором смесь нагретых тяжелых углеводородов (мазут, гудрон, отработанное масло) с дисперсным углем над поверхностью тяжелых нефтяных остатков. Выход светлых фракций достигает 64%.

Термокаталитический крекинг нефтяных остатков (мазут, гудрон) в присутствии измельченного до размера частиц 100-1000 мкм цеолита, взятого в количестве 1-10% при температуре 390-450°C, давлении 2-5 МПа и объемной скорости подачи 1,5-6 час⁻¹, позволяет получать продукты состава, %масс.: газ – 5; бензин 12,5÷19,6; дизельная фракция 37,0÷49,8; остаток (вяжущий материал) – остальное [73].

В патенте [74] описан способ переработки мазута и тяжелых нефтей в дистиллятные фракции при температуре 400-450°C в присутствии 10-15%масс. активирующей добавки на основе оксида меди, а в качестве оксида

меди используют оксид меди фракции 0,1-0,2 мм, или оксид меди, нанесенный на γ -оксид алюминия, с содержанием оксида меди 30%масс., фракцией с размером частиц 0,1÷0,2 мм. Выход светлых фракций колеблется в интервале 31-81%.

В патенте [75] предлагается двухстадийный способ переработки тяжелых нефтяных остатков путем их термокрекинга в присутствии смеси горючего сланца и цеолита при 390-430°C, объемной скорости 1,5-3 ч⁻¹ и 0,5-5 МПа. На первой стадии тяжелые нефтяные остатки подвергают термической обработке в присутствии мелкодисперсного сланца, взятого в количестве 2÷6%масс. с получением светлых углеводородов. После чего тяжелый остаток первой стадии, выкипающий выше 300°C смешивают с 1-5%масс. цеолитом и подвергают термокрекингу. Суммарный выход светлых фракций: 68,7-69,3%.

В патенте [78] предлагается периодический способ термокрекинга тяжелого сырья (нефтяные гудроны) в смеси с жирными углями (8-10%масс.) и/или серы (1-2%масс.), оксида кальция (0,6-1,5%масс.) и горючих сланцев при 390-430°C и атмосферном давлении. Выход светлых фракций достигает 80%.

В патентах [79] остаточное нефтяное сырьё подвергают термокрекингу и гидрокрекингу в смеси с мелкодисперсным сапропелитом (1-10%) и жидкой ароматизированной добавкой (1-6%масс.) при 390–440°C, давлении 4 МПа (при термокрекинге), 10 МПа (при гидрокрекинге) и объемной скорости 1,0–3,0 ч⁻¹. Выход светлых фракций углеводородов при инициированном термокрекинге составляет 35-52%. В процессе, использующем аналогичные приемы [78], но в присутствии до 15%масс. экстракта селективной очистки масел и до 15% органоминерального активатора (сланцы, сапропелиты, сапромикситы), достигается почти 90% выход светлых фракций.

В патенте [80] тяжелые нефтяные остатки подвергают крекингу в смеси с экстрактом селективной очистки масел (0,5-15%масс.) и мелкодисперсными твердыми добавками: алюмосиликатами, кизельгуром, оксидом алюминия,

природными или синтетическими цеолитами, кислыми глинами, взятыми в количестве 3-14% масс., при 2,0-5,0 МПа, 380-490°C и объемной скорости подачи реакционной трехкомпонентной смеси 0,5-4,0 ч⁻¹. Выход светлых фракций достигает 60-70%.

1.4.6 Термический крекинг тяжелого нефтяного сырья в присутствии гомогенных добавок

В качестве гомогенных добавок термического крекинга тяжелого нефтяного сырья предлагается использовать широкий круг веществ, которые, как отмечается, выполняют различную роль.

Так в патентах [80,81] процесс крекинга тяжелых нефтяных остатков предлагается проводить в присутствии добавок, которые препятствуют образованию высокомолекулярных соединений (т.е. препятствуют уплотнению реакционной массы). Для этого предлагают ряд веществ, которые, по мнению авторов, выступают как акцепторы свободных радикалов. В качестве таких веществ предлагаются парафины или изопарафины, содержащие от 4 до 20 атомов углерода, олефины или изоолефины, содержащие от 2 до 20 атомов углерода, нафтены и др., взятых в количестве от 1 до 25%. , а также оксиды, гидроксиды или карбонаты щелочных и щелочно-земельных металлов, взятых в количестве от 0,1 до 50% от массы перерабатываемого тяжелого остатка [81], или соли ароматических сульфокислот (например, натриевые соли моно- и полисульфокислот нафталина и антрахинона), взятые в количестве до 0.005% [82].

В первом случае предпочтительно процесс проводят в присутствии воды при температуре, не превышающей значения 500°C. Во втором случае – при температуре до 460°C. Отмечается, что используемые в качестве добавок соли сульфокислот после проведения процесса крекинга и охлаждения продуктов реакции могут быть экстрагированы водой и повторно использованы. Данные приемы позволяют увеличить конверсию тяжелых углеводородов на 30% абс.

В патентах [83,84] для интенсификации процесса термического крекинга предлагается использовать водородо-донорные разбавители (например, тетралин, толуол, изобутан и др.), взятые в количестве от 20 до 85% от массы перерабатываемого тяжелого сырья. Однако в этом случае процесс необходимо проводить под давлением водорода.

В патенте [85] предлагается использовать соединения, содержащие серу (тиофенол, додекантиол, бензотиофен), а также упомянутые ранее водородо-донорные разбавители (полициклические ароматические углеводороды или фракции), взятые в количестве до 20-50% от массы перерабатываемого тяжелого сырья. Это позволяет отказаться от использования водорода.

Большое количество публикаций посвящено использованию инициаторов радикальных химических реакций, способных в условиях процесса распадаться на радикалы. В качестве таких веществ предлагается использовать пероксиды [86-88], меркаптаны [86], спирты [89] и простые эфиры [90].

В зависимости от типа инициатора их количество варьируется от десятых долей процентов до десятков процентов.

1.4.7 Термический крекинг тяжелого нефтяного сырья при обработке его окислителями

За последние 15 лет появилось ряд интересных публикаций, в которых в качестве инициаторов радикального процесса термодеструкции тяжелого нефтяного сырья предлагается использовать озониды, полученные путем обработки различных органических веществ озоном [91-95].

В качестве исходного сырья для получения озонидов рекомендуют использовать нефтяное сырьё с содержанием серы не менее 0,65% и не менее 3,6% полиареновых соединений [91, 93], а их синтез осуществляют путем обработки вышеуказанных соединений озоном или озонсодержащим газом, преимущественно при 15–60°C до насыщения взятого количества нефтепродуктов озоном. В качестве исходного сырья для получения озонидов предлагается использовать тяжелые нефтяные остатки, смолы

пиролиза или их смеси которые в дальнейшем подвергают термическому крекингу [92].

В работе [95] приведена сравнительная экспериментальная оценка эффективности некоторых гомогенных инициаторов на выход продуктов крекинга. Из данных, приведенных в данной работе нетрудно заметить высокую эффективность озонидов (таблица 1.11).

Таблица 1.11.

Влияние природы активирующей добавки на выход продуктов крекинга мазута. Температура 420°C, время реакции – 1 час. [97]

Инициатор	Выход продуктов крекинга, %масс.		
	Газ	н.к. – 350°C	Остаток
ГПЭБ	3.7	32.2	64.1
ГПК	3.6	31.5	64.9
ГПТБ	4.6	38.7	56.7
H ₂ O ₂	5.1	44.2	50.7
Озониды*	4.8	51.1	44.1

* - в расчете на озон.

В развитие вышеуказанных процессов [91-94], в которых сначала готовят добавку, а потом смешивают с перерабатываемыми тяжелыми нефтяными фракциями и направляют на крекинг. В работах [95-98] предложено обрабатывать озоном или озонсодержащим газом всё перерабатываемое тяжелое нефтяные сырьё и после этого направлять его на крекинг.

Показано, что предварительное озонирование мазутов (до содержания связанного озона 0,5%масс.) и последующий его крекинг как в периодических, так и в непрерывных условиях при 420-430°C и времени контакта 1 час, позволяет достигать 60% выхода светлых фракций. При крекинге озонированного гудрона выход светлых фракций не превышал 50%. Отмечается, что оптимальные условия крекинга озонированного сырья сильно зависят от его свойств (фракционного состава, коксуемости и др.) [95, 96, 98].

Несмотря на достаточно высокую эффективность вышеприведенных способов, заключающихся в предварительной обработке перерабатываемого сырья озоном, из-за дороговизны используемого оборудования, а также из-за сложности реализации данного способа в промышленном масштабе, было предложено использовать вместо озона воздух.

Первой практической попыткой, давшей толчок развитию этому направлению, явилась работа из области каталитического крекинга [99], в которой сначала через часть нагретого до 250°C тяжелого нефтяного сырья (вакуумный газойль и мазут) в течение 45 мин пропускали воздух, а после обработанное воздухом сырьё подвергали вакуумной перегонке с получением дистиллятной фракции и тяжелых конденсированных продуктов. Дистиллятную фракцию смешивали с частью не окисленного исходного сырья (вакуумный газойль и мазут) и подвергали каталитическому крекингу.

Показано, что такой прием позволяет не только увеличить выход светлых фракций, но также увеличить срок службы катализатора крекинга.

В работе [100] всё исходное тяжелое сырьё или его часть (мазут, отработанные масла, нефтяные шламы, гудрон) предварительно обрабатывали воздухом при 50-250°C и 0,5-1 МПа, а после подвергали крекингу при 300-450°C, 0,1-5 МПа и объемной скорости 0,5-2 ч⁻¹. В зависимости от исходного сырья и условий проведения процесса обработки и крекинга выход светлых продуктов достигал 71-75% масс., при коксообразовании 0.1-0.15% масс. К сожалению, аппаратура, используемая для обработки тяжелого сырья воздухом, в данном патенте не приводится.

В отличие от предыдущего способа, в работе [101] часть или все тяжелое сырьё (мазут, гудрон) нагревали до 50-250°C (предпочтительно до 100-200°C) и направляли в инжектор, в который под давлением 0,5-1 МПа подавали воздух. Отмечается, что при таких условиях в инжекторе происходила активация тяжелого сырья за счет образования органических пероксидов. После этого активированную газо-жидкостную смесь последовательно направляли в сепаратор газ-жидкость, в котором отделяли

газовую фазу (главным образом, азот), а оставшиеся жидкие продукты направляли в печь, в которой её сначала нагревали до 380-410°С, а затем подавали в реактор крекинга, в котором собственно и происходил процесс крекинга. Принципиальная технологическая схема крекинга тяжелого сырья по данному способу приведена на рисунке 1.10.

Исходное тяжелое сырьё нагревают в блоке предварительного нагрева (2) за счет рекуперации тепла продуктов крекинга до температуры 100-200°С и направляют в инжектор (3), где происходит его активация инжектируемым воздухом (4), сжатым в компрессоре (5), за счет образования органических пероксидов. Поток гомогенной смеси (6), сырьё – воздух, разделяют в сепараторе (7), отработанный воздух (8) сбрасывают в атмосферу, а активированное сырьё (9) нагревают до 380-410°С в трубчатой печи (10) и направляют в реактор (11), где происходит реакция термического крекинга.

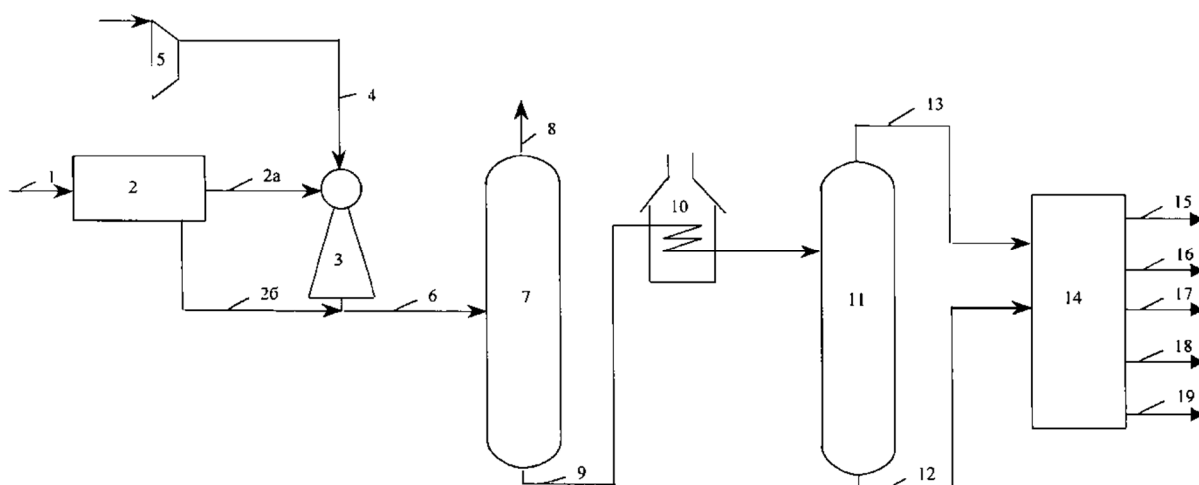


Рисунок 1.10. Принципиальная технологическая схема инициированного кислородом воздуха крекинга тяжелых нефтяных остатков [104].

1 – емкость исходного сырья; 2 - блок предварительного нагрева исходного сырья; 2а - линия подачи всего сырья или его части в инжектор-смеситель; 2б - линия подачи оставшейся части сырья в газожидкостной сепаратор; 3 - инжектор-смеситель; 4 - сжатый воздух; 5 - воздушный компрессор; 6 - гомогенная смесь сырьё - воздух; 7 - газожидкостной сепаратор; 8 - линия вывода отработанного воздуха; 9 - активированное сырьё; 10 - трубчатая печь; 11 - выносной реактор; 12, 13 - линии вывода жидких и парообразных продуктов крекинга; 14 - блок разделения продуктов крекинга; 15 - 19 линии вывода соответственно продуктов: углеводородного газа, фракции н.к. – 180°С, фракции 180-350°С, фракции 350-450°С, тяжелого остатка крекинга.

Поток жидких (12) и парообразных (13) продукты реакции разделяют на фракции в блоке разделения (14) с выделением потоков углеводородного газа (15), фракции н.к.÷180°С (16), фракции 180-350°С (17), фракции 350-450°С (18), тяжелого остатка крекинга (19).

Состав и выход продуктов в данном патенте не приводят, отмечают лишь то, что на данной установке коксообразование в ее аппаратах сведено до минимума и максимальное его количество не превышает 0,1%масс.

В развитие последнего способа, в патенте [102] решается задача не только увеличения выхода светлых фракций, но и задача одновременного получения котельного топлива – в качестве тяжелого остатка крекинга.

Для этого воздухом обрабатывают все сырьё или его часть, но при этом при обработке всего сырья обязательным условием является температура обрабатываемого сырья должна быть равной 390-420°С (близкой к температуре крекинга).

Обработку части сырья (рисунок. 1.11) проводят в инжекторе (температура обработки не указана), а всего сырья (рисунок. 1.12) непосредственно в реакторе крекинга.

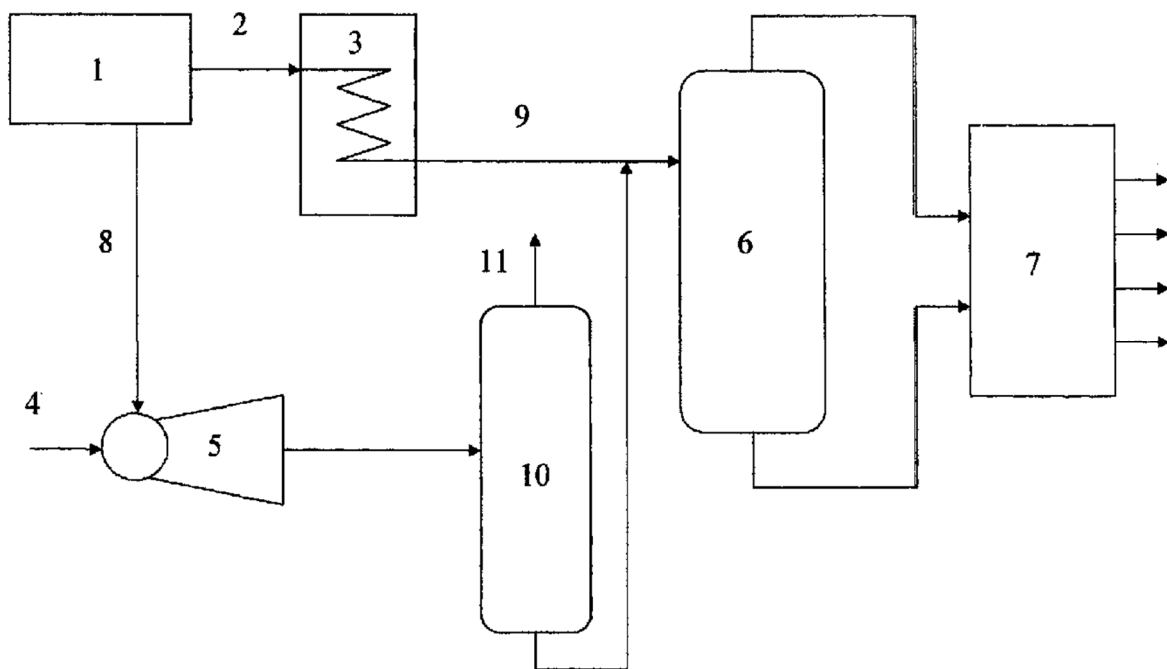


Рисунок 1.11. Принципиальная технологическая схема крекинга по патенту [102] при обработке воздухом части перерабатываемого сырья.

Как отмечают авторы патента, такой прием позволяет практически полностью исключить отложения кокса на поверхности аппаратуры, и при этом помимо получения светлых фракций, в качестве остатка процесса крекинга удастся получить флотский или котельный мазут.

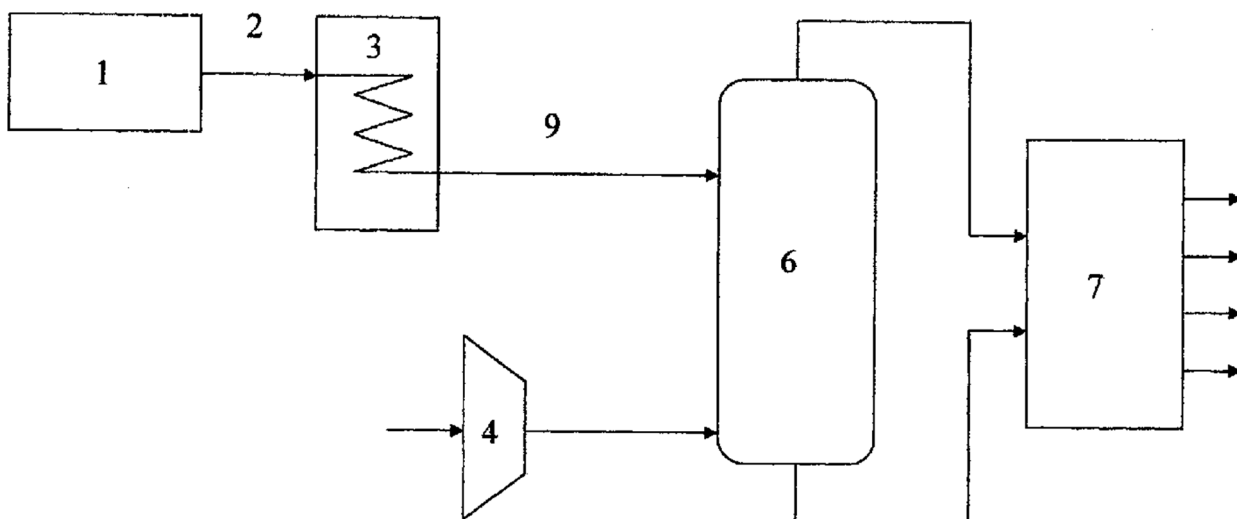


Рисунок 1.12. Принципиальная технологическая схема крекинга по патенту [102] при обработке воздухом всего перерабатываемого сырья.

К сожалению, в патенте не приводится давление, при котором обрабатывают перерабатываемое сырьё и при котором осуществляют сам процесс крекинга.

1.5 Сравнительный анализ научно-технической литературы и обоснование выбора направления исследований

Как было отмечено ранее, основными методами переработки нефти в странах с развитой экономикой являются технологии гидрокрекинга и каталитического крекинга. Именно использование этих технологий позволяет нефтеперерабатывающим предприятиям США и Западной Европы обеспечивать глубину переработки нефти на уровне 90% и выше.

Однако масштабное внедрение этих технологий на Российских нефтеперерабатывающих предприятиях в настоящее время тормозится большими объёмами необходимых капиталовложений.

Анализируя существующие технологические процессы переработки тяжелого нефтяного сырья, следует отметить, что их основными недостатками являются:

- для процесса висбрекинга – низкий выход светлых углеводородов, а также узкая направленность процесса – получение котельного топлива;

- для процесса термического крекинга – относительно низкий выход светлых фракций (до 35% масс. для мазута и до 25% масс. для гудрона), а также невозможность использования более тяжелого нефтяного сырья;

- для процесса коксования – более трети получаемых в данном процессе продуктов не находят квалифицированного использования, в частности, из-за высокого содержания серы;

Относительно других способов инициирования процессов крекинга можно сказать следующее:

Процессы гидровисбрекинга и термического гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья хоть и позволяют увеличить количество светлых продуктов, однако требуют использования водорода, высокого давления (более 30 атм.) и температуры (более 500°C).

К недостаткам донорно-растворительного крекинга следует отнести использование, как правило, относительно дорогостоящего дополнительного компонента в относительно больших количествах (до 50%). Это делает, во-первых, зависимой данную технологию от этого компонента и, во-вторых, однозначно приведет к увеличению конечной стоимости получаемых продуктов.

Для осуществления процесса плазмохимического крекинга в промышленных масштабах потребуются создание достаточно сложных и капиталоемких установок. Имеющаяся в литературе информация по плазмохимическому крекингу не содержит данных для убедительной технико-экономической оценки плазмохимического крекинга. Кроме того, данный способ не прошел опытную проверку, и его рассмотрение в качестве альтернативы для действующих процессов выглядит преждевременным.

Аналогично можно сказать и о методах крекинга, осуществляемых под воздействием электромагнитного поля, акустической кавитации и ультразвука, которые требуют использования специальной аппаратуры. Кроме того, данные способы вряд ли смогут найти применения при создании промышленных установок большой единичной мощности.

Основным недостатком технологий крекинга тяжелого нефтяного сырья, использующих гетерогенные инициаторы, является тот же, что и для донорно-сольвентного крекинга, а именно, использование большого количества твердого инициатора (до 30% масс. по отношению к перерабатываемому сырью). Более того, как отмечают авторы-разработчики данного способа, эффективность процесса крекинга очень сильно зависит от состава используемых гетерогенных инициаторов и размера его частиц, что существенно усложнит процесс за счет ввода в технологическую цепочку узла подготовки гетерогенного инициатора и дозирования (ввода) его в реакционную зону.

Особое внимание, по нашему мнению, заслуживают процессы крекинга, использующие гомогенные добавки и, в частности, инициаторы радикальных реакций. Как было показано ранее, одними из самых эффективных инициаторов являются озон и озониды, получаемые путем обработки перерабатываемого тяжелого сырья озоном. Однако для внедрения таких процессов в промышленность потребуется задействовать капиталоемкие установки по производству озона, а также специальные аппараты для предварительного озонирования тяжелых остатков.

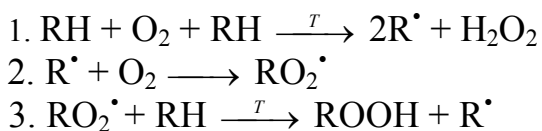
Наибольший интерес для решения задачи углубления переработки нефти (тяжелых нефтяных остатков) с низкими капитальными затратами представляет, на наш взгляд, процесс крекинга исходного тяжелого сырья, использующий в качестве инициатора кислород воздуха.

У этого процесса, также есть недостаток, который заключается в способе подвода иницирующего агента к крекируемому сырью (в виде

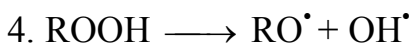
предварительно окисленной добавки [100-102] или при температурах близких к температурам крекинга [100-102]).

Если рассмотреть совокупность механизмов окисления и крекинга углеводородов, то можно предположить механизм воздействия кислорода воздуха на компоненты реакционной массы при проведении инициированного крекинга тяжелого нефтяного сырья.

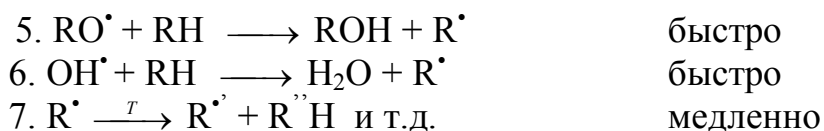
В соответствии с положениями теории окисления органических соединений [103, 104], контакт нагретых тяжелых нефтяных остатков с кислородом воздуха должен приводить в основном к образованию промежуточных гидропероксидов (ROOH):



Известно, что гидроперикиси неустойчивы и при высоких температурах распадаются на два активных радикала – RO^\bullet и OH^\bullet [104].



Образующиеся в результате распада гидропероксидов радикалы могут инициировать цепной процесс термокрекинга УВ (механизм Райса-Герцфельда) [19, 105].



Таким образом, гидропероксиды, полученные окислением части исходного сырья, при нагреве начнут распадаться (реакция 4) при температурах существенно ниже температуры крекинга, теряя инициирующее действие. Тот же эффект, по всей видимости, будет наблюдаться при подаче кислорода воздуха при температурах близких к температурам крекинга (380-400⁰С). В таких жестких условиях не будет происходить накопление гидропероксидов, они также будут быстро распадаться, инициируя сырьё, не достигшее стабильных температур крекинга.

Если же подавать воздух при высоких температурах, то образующиеся при распаде гидроперекисей радикалы, будут инициировать сырье непосредственно при температурах крекинга, что будет приводить к зарождению стабильных реакционных цепочек (реакция 7).

Исходя из этого, было принято решение об исследовании инициированного крекинга кислородом воздуха при его подаче непосредственно в реактор при температуре проведения процесса крекинга. Этот способ подачи инициатора позволит максимально эффективно организовать его использование и позволит компенсировать энергетические затраты на реакции крекинга теплом, выделяющимся при разложении гидропероксидов.

В связи с выше изложенным, целью данного исследования являлась разработка основ новой эффективной технологии переработки гудрона методом инициированного кислородом воздуха крекинга. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение закономерностей инициированного крекинга в периодических условиях;
- разработка и создание стендовой установки непрерывного действия мощностью от 2 до 6 л/ч по сырью для исследования процессов инициированного крекинга тяжелых нефтяных остатков;
- определение оптимальных параметров процесса инициированного крекинга, проводимого в непрерывном режиме, позволяющих получать наряду со светлыми фракциями тяжелый остаток, соответствующий по своим свойствам востребованным нефтепродуктам;
- оценка экономического эффекта от внедрения процесса.

ГЛАВА 2. Характеристика сырья, методики проведения экспериментов и анализа продуктов крекинга

2.1. Исходные вещества

В качестве исходного сырья использовали гудрон Московского НПЗ, основные характеристики которого приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1.

Физико-химические свойства гудрона Московского НПЗ.

Показатель качества	Значение
Плотность при 20°C, кг/м ³	1002
Содержание воды, % масс.	следы
Содержание механических примесей, % масс.	0,2
Вязкость условная, °ВУ	139,9
Фракционный состав	
Температура начала кипения, °С	419
доля отгона, % об.	температура кипения, °С
5,0	490
8,5	500
Элементный состав, % масс.	
С	86,10
Н	10,72
S	2,56
N	0,30
O	0,32
Структурно-групповой состав, % масс	
Насыщенные углеводороды	9,47
Ароматические соединения	67,14
Смолы	16,62
Асфальтены	6,76

2.2. Описание установок и методики проведения экспериментов

2.2.1. Установка для исследования крекинга тяжелых нефтяных остатков в периодических условиях

Эксперименты по термическому крекингу тяжелых нефтяных остатков осуществляли на установке периодического действия (рисунок 2.1). Исходную смесь загружали в 4-х горлый цилиндрический реактор 1, который

нагревали в кварцевом стакане 12. Общий объем реактора – 500 мл, реакционный объем – 250 мл. Для поддержания заданной температуры кварцевый стакан был обмотан нихромовой проволокой диаметром 0,5 мм, концы которой подсоединены к ЛАТРу 11.

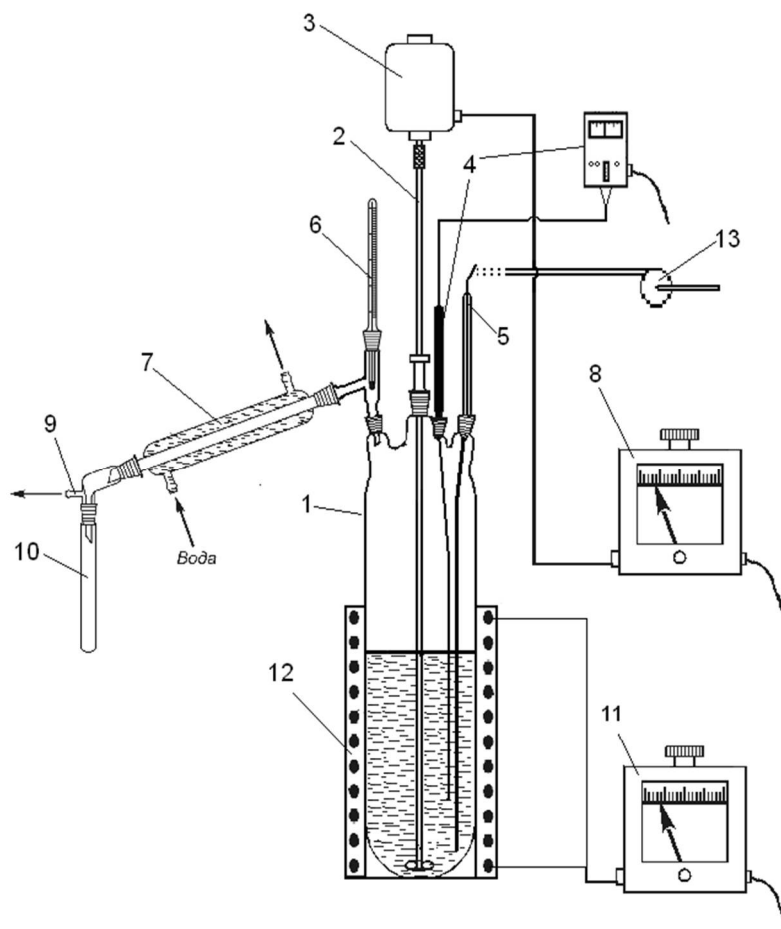


Рисунок 2.1. Установка термического крекинга тяжелых нефтяных остатков периодического действия.

1 – реактор термокрекинга, 2 – мешалка, 3 – электродвигатель, 4 – измеритель температуры с термопарой, 5 – барботажное устройство, 6 – термометр, 7 – водяной холодильник, 8, 11 – лабораторный автотрансформатор (ЛАТР), 9 – аллонж, 10 – приемник, 12 – печь электрическая, 13 – насос-дозатор воздуха

Исходное сырье – гудрон загружали в реактор после разогрева его до текучего состояния (100-120°C) в количестве 250 г. После этого собирали установку и нагревали реактор до температуры крекинга (390-440°C) при постоянном перемешивании сырья с помощью мешалки 2, которую приводили в действие посредством электромотора 3. Интенсивность

перемешивания регулировали с помощью ЛАТРа 8, сводя к минимуму температурные и концентрационные градиенты в реакторе. Максимальная величина температурного градиента не превышала $\sim 1^\circ\text{C}/\text{см}$.

Отбор паров светлых фракций, образующихся в процессе, осуществляли через прямой холодильник 7. Полученный при этом конденсат собирали в цилиндрический мерник 10, а газовую фракцию – через отвод 9 направляли на газовые часы и далее сбрасывали в атмосферу. Температуру паров, отбираемых из реактора, измеряли посредством термометра 6, установленного в верхней части реактора в месте отбора паров, а температуру в реакторе с помощью термопары 4.

При инициировании термокрекинга воздухом в одно из горловых отверстий реактора размещали капилляр 5, который представлял собой полую трубку из нержавеющей стали, с отверстиями диаметром 0,3 – 0,5 мм. Воздух в реактор через капилляр 5 подавали насосом 13 при температуре куба 420-430 $^\circ\text{C}$. В случае контрольных экспериментов (без подачи воздуха), вместо капилляра 5, в горле реактора фиксировали стеклянную пробку.

После охлаждения реактора до температуры 200 $^\circ\text{C}$, кубовый остаток взвешивали и составляли материальный баланс.

Во всех экспериментах через определенные промежутки времени фиксировали количество отобранных светлых фракций и газа, температуру паров светлых фракций и температуру в реакторе.

2.2.2. Разработка лабораторного стенда для исследований инициированного крекинга тяжелых нефтяных остатков в непрерывном режиме

Для исследования инициированного кислородом воздуха крекинга тяжелых нефтяных остатков, в частности гудрона, был спроектирован, изготовлен и смонтирован лабораторный стенд непрерывного действия.

Производительность стенда по сырью составляет от 2 до 6 л/ч.

Ниже представлен расчет основных узлов лабораторного стенда (емкости для разогрева сырья, печи нагрева сырья и реактора крекинга).

1. Расчет емкости для разогрева сырья.

Принимаем объем емкости равной 5 л. Для изготовления емкости выбрана труба из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т, внешним диаметром 114 мм и толщиной стенки 6 мм. Тогда высота емкости составит 700 мм (с учетом незаполненного свободного объема).

Определяем количество тепла, необходимое для разогрева исходного сырья, гудрона в емкости:

$$Q_{\text{нагр.}} = C_p \cdot G_{\text{сырья}} \cdot (T_{\text{кон.}} - T_{\text{нач.}}),$$

где C_p – теплоемкость гудрона ($C_p = 2000 \text{ Дж/кг} \cdot ^\circ\text{C}$); $G_{\text{сырья}}$ – загрузка сырья; $T_{\text{нач.}}$, $T_{\text{кон.}}$ – температура сырья в начальный и конечный момент времени, соответственно

Принимаем температуру загружаемого в емкость сырья $T_{\text{нач.}} = 50^\circ\text{C}$, температуру нагретого сырья $T_{\text{кон.}} = 150^\circ\text{C}$. Максимальная разовая загрузка сырья составляет 5 л, $\rho_{\text{гудрона}} = 0,95 \text{ г/л}$ (при $T = 100^\circ\text{C}$).

$Q_{\text{нагр.}} = 2 \cdot 10^3 \cdot 5 \cdot 0,95 \cdot (150 - 50) = 950 \text{ кДж}$, принимаем время нагрева сырья в емкости 30 минут, тогда:

$$Q_{\text{нагр.}} = 570 \cdot 10^3 / 1800 = 527 \text{ Вт}$$

Так как в ходе работы необходимо добавлять сырье в емкость, во избежание скачка температуры, принимаем мощность нагревательного элемента равную 1,5 кВт.

2. Расчет печи нагрева исходного сырья (гудрона).

Печь нагрева сырья представляет собой цилиндрический аппарат объемом 50см^3 , внутри которого находится рамная мешалка, обеспечивающая равномерную теплопередачу от нагреваемой стенки сырью. Для изготовления печи выбрана труба из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т, внешним диаметром 20 мм и толщиной стенки 2 мм. Тогда, при внутреннем диаметре 16 мм, высота составит 250 мм.

Определяем количества тепла, необходимое для нагрева исходного сырья, гудрона:

$$Q_{\text{нагр.}} = C_p \cdot G_{\text{сырья}} \cdot (T_{\text{кон.}} - T_{\text{нач.}}),$$

где C_p – теплоемкость гудрона ($C_p = 2000 \text{ Дж/кг} \cdot ^\circ\text{C}$); $G_{\text{сырья}}$ – расход сырья; $T_{\text{нач.}}$, $T_{\text{кон.}}$ – температура сырья на входе и выходе из печи, соответственно

Принимаем температуру входа в печь $T_{\text{нач.}} = 150^\circ\text{C}$, температуру на выходе из печи $T_{\text{кон.}} = 450^\circ\text{C}$. Максимальный расход сырья составляет 6 л/ч, $\rho_{\text{гудрона}} = 0,9 \text{ г/л}$ (при $T = 150^\circ\text{C}$).

$$Q_{\text{нагр.}} = 2 \cdot 10^3 \cdot 6 \cdot 0,9 / 3600 \cdot (450 - 150) = 900 \text{ Вт}$$

Принимаем мощность нагревательного элемента равную 1 кВт.

3. Расчет параметров реактора.

Исходя из производительности насоса (от 2 до 10 литров), принимаем объем реакционной зоны реактора, равной 500 мл. Такой объем обеспечит время пребывания сырья в реакторе от 5 до 15 минут.

Исходя из опыта работы на периодическом реакторе, принимаем объем испарительной части реактора равной 500 мл. Для изготовления реактора была взята труба из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т, внешний диаметр 76 мм, толщина стенки 2,0 мм.

Таким образом, общий объем реактора составляет 1 л, внутренний диаметр 72 мм, высота реактора 250 мм. Уровень заполнения реактора от нижнего фланца составит 125 мм. Чтобы минимизировать унос сырья из реактора оно подается под уровень жидкости на высоте 115 мм от нижнего фланца.

Технологическая схема и описание непрерывного лабораторного стенда инициированного крекинга тяжелых нефтяных остатков

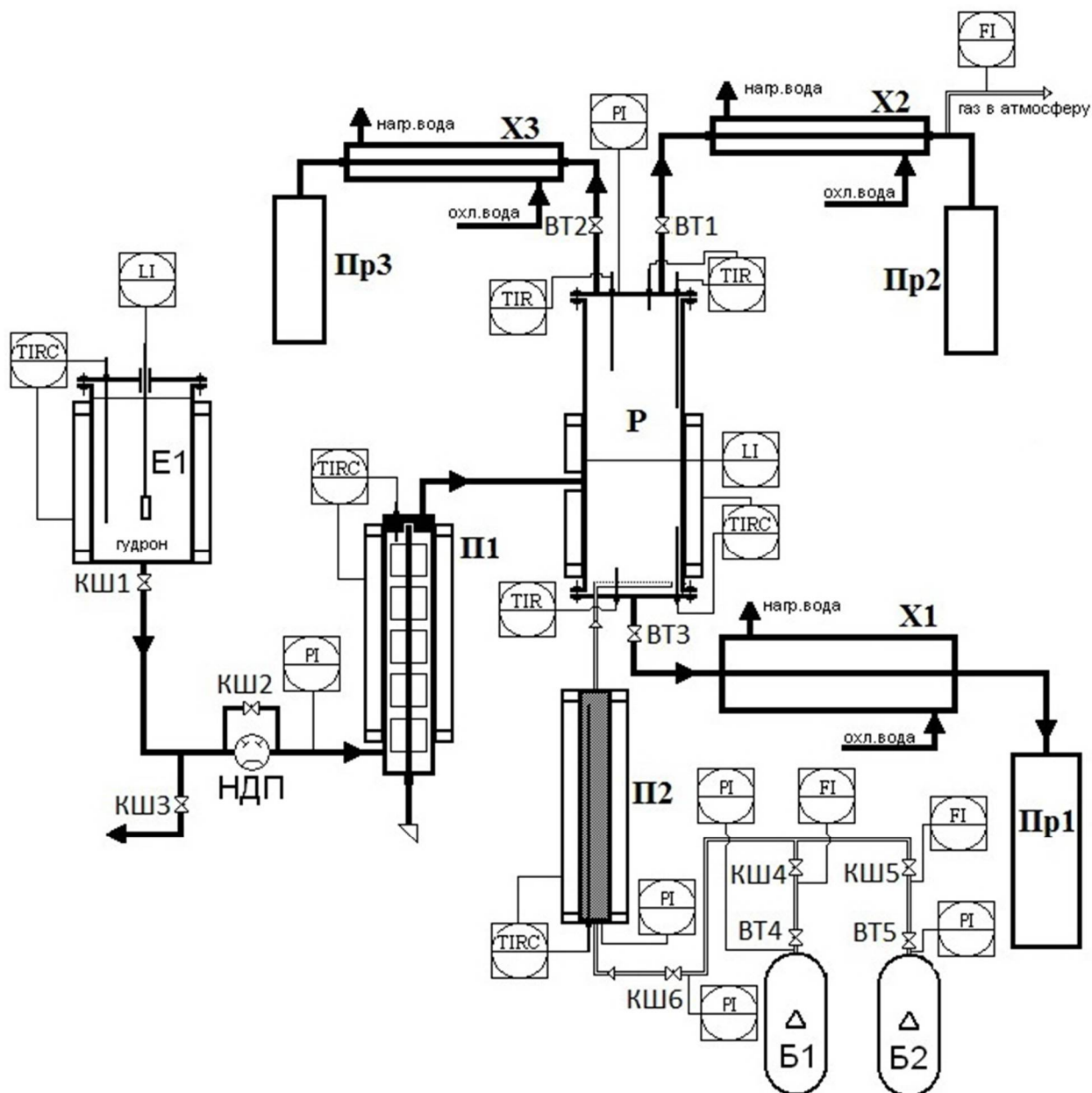


Рисунок 2.2. Схема проточной лабораторной установки инициированного
крекинга.

E1 - емкость нагрева сырья, П1 - печь нагрева сырья до температуры крекинга, P - реактор, П2 - печь нагрева воздуха, X1-3 - холодильники, НДП - насос дозирующий плунжерный, Пр1-3 - приемники

Исходное сырье – гудрон из сырьевой емкости E1 дозирующим плунжерным насосом НДП подавали в печь для нагрева сырья П1. Температуру гудрона в емкости E1 поддерживали в интервале 150–180°С,

посредством электрического обогрева (нихромовая проволока). Уровень в емкости Е1 определяли по положению поплавка. Во избежание застывания сырья на этом участке лабораторной установки рабочую часть насоса НДП, а также соединительные трубопроводы были снабжены электрообогревом. Шаровой кран КШЗ предназначен для слива сырья из установки. Кран КШ1 перекрывает подачу гудрона к насосу. Кран КШ2 предназначен для регулирования давления на линии нагнетания дозирующего насоса, которое измеряли с помощью манометра.

В печи П1 гудрон нагревали до температуры процесса (430–450°C). Во избежание коксообразования на стенках печи подаваемый в неё гудрон перемешивали мешалкой со скоростью 1500-2000 об/мин с помощью электропривода. Из печи нагретый гудрон направляли в реактор Р, где протекал процесс термкрекинга. Температуру в реакторе поддерживали в пределах 430-450°C при помощи электрообогрева. Уровень жидкой фазы в реакторе регулировали с помощью вентиля ВТ3 по положению поплавка. Отводимую из реактора через вентиль ВТ3 жидкую фазу (остаток термкрекинга) направляли в холодильник Х1, где её охлаждали до температуры 150–200°C и собирали в приемник Пр1.

Для подачи газа в нижней части реактора был размещен барботер, выполненный в виде кольца с отверстиями диаметром 0,5 мм. Во время прогрева установки и выхода на рабочий режим, а также при проведении термкрекинга без инициатора, из баллона Б1 по линии подачи газа в реактор дозировали азот. После выхода установки на режим вместо азота из баллона Б2 начинали дозировать воздух. Количество дозируемого воздуха и азота контролировали с помощью ротаметров и регулировали с помощью вентиля ВТ4 и ВТ5. Шаровые краны КШ4 - КШ6 использовали для перекрытия потоков азота и воздуха из баллонов Б1 и Б2 в реактор. Подаваемый в реактор азот или воздух сначала направляли в печь П2, где их нагревали до заданной температуры. Температуру в печи П2 обеспечивали с помощью электрообогрева около 450°C, давление в печи контролировали по

манометру. Температуру во всех аппаратах технологической схемы измеряли с помощью термометров.

Давление в реакторе измеряли по манометру и регулировали с помощью игольчатого вентиля ВТ1. Выходящий из реактора (после вентиля ВТ1) поток паров углеводородов в смеси с азотом, направляли в холодильник Х2, где конденсировались и охлаждались до температуры окружающей среды легкие продукты крекинга. Неконденсирующуюся часть потока, содержащего газы крекинга и азот, выводили из системы через счетчик газа для определения их количества, периодически отбирали на анализ, и сбрасывали в атмосферу. Жидкие продукты крекинга собирали в приемник Пр2.

Для исключения аварийных ситуаций реактор был снабжен предохранительным клапаном ВТ2, который срабатывал в случае превышения давления выше допустимой величины, а выходящий из него газообразный поток продуктов охлаждали в холодильнике Х3 и собирали в приемник Пр3.

2.3. Методики анализов и обработки экспериментальных данных

Для определения физико-химических свойств нефтепродуктов применяли методики, приведенные в таблице 2.2.

Таблица 2.2.

Методики определения физико-химических свойств нефтепродуктов.

<i>Наименование метода анализа</i>	<i>Метод испытания</i>
Определение кинематической вязкости	По ГОСТ 33-2000
Определение плотности нефтепродуктов	По ГОСТ 3900
Определение фракционного состава	По ГОСТ 2177-99
Определение содержания воды	По ГОСТ 2477-65
Определение йодного числа	По ГОСТ 2070-82
Определение фракционного состава на АРН 2	По ГОСТ 11011-85
Определение глубины проникания (пенетрации) иглы	По ГОСТ 11501-78
Определение температуры размягчения по КиШ	По ГОСТ 11506-73
Определение растяжимости (дуктильности) битума	По ГОСТ 11505-75
Определение температуры хрупкости по Фраасу	По ГОСТ 11507-78
Изменение температуры размягчения после прогрева	По ГОСТ 18180
Определение температур вспышки и воспламенения в открытом тигле	По ГОСТ 4333-87

Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии	По ГОСТ Р 51947-2002
Определение содержания механических примесей	По ГОСТ 6370-83
Определение углеводородного состава битумов и тяжелых нефтяных остатков	ASTM D4124
Определения фракционного состава жидких продуктов деструкции	По методике [106]

2.3.1. Методика определения условной вязкости

Условная вязкость – отношение времени истечения из вискозиметра типа ВУ 200 см³ испытуемого нефтепродукта при температуре испытания ко времени истечения 200 см³ дистиллированной воды при температуре 20°С.

Конструктивно (рис. 2.3) вискозиметр типа ВУ представляет собой резервуар 8 со сточной трубкой 10, установленный внутри ванны 9 с водой (или маслом). Нагреватель 3, расположенный в нижней части ванны, предназначен для подогрева жидкостей, мешалка 4 – для размешивания жидкости с целью достижения равномерного ее прогрева.

Ванна помещается в основании 2 с тремя ножками 1. В крышке 7 резервуара имеются направляющие втулки, которые удерживают вставленные в их отверстия термометр 5 и стержень 6, используемый в качестве затычки для сточной трубки. Второй термометр вставлен в отверстие крышки ванны. На внутренней стенке резервуара нанесена риска-указатель уровня анализируемой жидкости и горизонтальности установки вискозиметра, которая достигается вращением наконечников ножек.

Время истечения испытуемой жидкости через сточную трубку фиксируется с момента начала истечения, определяемого моментом удаления стержня из отверстия сточной трубки, до момента достижения вытекающей жидкостью, уровня отметки 200 мл в измерительной колбе 11, установленной в нижней центральной части вискозиметра.

Регулятор мощности 13, подсоединяемый с помощью колодки 12, предназначен для регулирования мощности нагревателя, обеспечивающего

поддержание постоянства температуры термостатирующей жидкости в ванне и испытуемой жидкости в резервуаре.

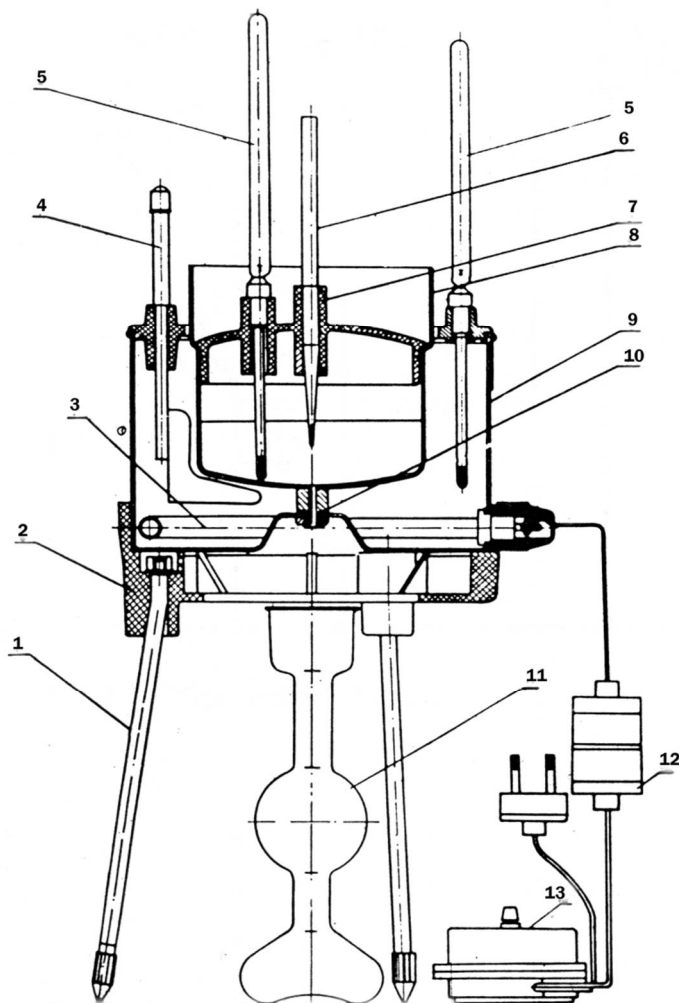


Рисунок 2.3. Прибор для определения условной вязкости.

Подготовка и проведение испытания.

Мерную колбу промывают легким бензином, ацетоном, дистиллированной водой и просушивают воздухом. Резервуар вискозиметра промывают последовательно петролейным или этиловым эфиром, этиловым спиртом и дистиллированной водой и высушивают воздухом. В термостатирующую ванну наливают дистиллированную воду в количестве $2/3$ объема ванны.

Далее определяют водное число вискозиметра. Для этого в верхнее отверстие сточной трубки устанавливают чистый сухой стержень, не используемый для испытания нефтепродуктов. В резервуар вискозиметра до

метки (200 см³) наливают профильтрованную дистиллированную воду и нагревают ее до 20°C, мерную колбу устанавливают под сточную трубку внутреннего резервуара, и поднимают стержень. При этом время истечения воды не фиксируется. После истечения воды устанавливают стержень в сточную трубочку, а воду из колбы вновь наливают в резервуар. Температура воды в резервуаре должна соответствовать следующему значению 20±0,2°C. Одновременно с подъемом стержня включают секундомер. Секундомер выключают при достижении нижнего края мениска метки 200 см³ в измерительной колбе. Измерения проводят четыре раза. За водное число вискозиметра принимают среднеарифметическое значение четырех измерений при расхождении между ними не более 0,5с.

После определения водного числа вискозиметра его резервуар и сточную трубку тщательно промывают легким бензином и просушивают воздухом.

Для определения времени истечения образца при заданной температуре сточное отверстие вискозиметра закрывают стержнем, не используемым для определения водного числа.

Внутренний резервуар наполняют подготовленным образцом нефтепродукта. Поддерживая необходимую температуру термостатирующей жидкости, обеспечивают требуемую для испытаний температуру продукта. После выдерживания продукта при заданной температуре в течение 5 минут быстро вынимают стержень и включают секундомер. При заполнении мерной колбы продуктом до метки 200 см³ секундомер выключают и фиксируют его значение.

Условную вязкость вычисляют по формуле:

$$ВУ = \tau_t / \tau_{20}^{H_2O}$$

где:

τ_t - время истечения из вискозиметра 200 см³ испытуемого продукта при температуре t, с;

$\tau_{20}^{H_2O}$ - водное число вискозиметра, с.

2.3.2. Методика определения углеводородного состава фракций нефтепродуктов

Исследование методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС) проводили на газо-жидкостном хроматографе «Кристалл 5000» последовательно соединенным с масс-селективным детектором модели DSQ фирмы "Fenigan" (США). Разделение веществ осуществляли в потоке гелия со скоростью 40 см/сек на колонке HP-5MS фирмы "Hewlett Packard" (США) диаметром 0,25мм, толщиной слоя неподвижной фазы 0,25 мкм, длиной 30 м. Температура инжектора 320°C. Режим инжектора "Split" с делением потока 50:1. Объём вводимой пробы 1 мкл. Температура на колонке: изотерма 40°C в течение 2 мин, далее программированный нагрев со скоростью 15°C/мин до 320°C с последующей выдержкой в течение 5 минут. Температура ионного источника 150°C, интерфейса 250°C.

Масс-спектры разделённых веществ регистрировали в режиме электронного удара в положительных ионах в диапазоне 15-600 а.е.м. Идентификацию исследуемых веществ, проводили по сопоставлению полученных масс-спектров с библиотечными масс-спектральными данными и стандартными образцами.

Глава 3. Исследование процесса крекинга гудрона в периодических условиях

3.1. Исследование процесса крекинга гудрона в отсутствии инициаторов

На первом этапе работы на установке периодического действия (рисунок 2.1) по методике, изложенной в разделе 2.2, была проведена серия экспериментов по исследованию влияния температуры крекинга гудрона на показатели процесса в отсутствии инициатора.

Все эксперименты были выполнены при атмосферном давлении и температурах процесса (420–440°C), при этом температура паров продуктов крекинга, отводимых из реактора, была постоянна 310-320°C.

Для оценки эффективности процесса как инициированного так и неинициированного крекинга, использовали следующие выходные параметры:

- объемный выход светлых фракций, % об., ($V_{\text{сф}}$) – отношение объема полученной светлой фракции к общему объему гудрона, взятого в процесс;

- скорость образования светлых фракций, % об./мин, ($W_{\text{сф}}$) – отношение изменения объемного выхода ($\Delta V_{\text{сф}}$) светлой фракции, к периоду времени ($\Delta \tau_p$) в течение которого данная фракция была отобрана;

- массовый выход светлых фракций, % масс., ($G_{\text{сф}}$) – отношение массы полученной светлой фракции к общей массе гудрона, взятого в процесс.

Примечание:

- *под светлыми фракциями в данной главе принимали все продукты процесса крекинга, кипящие при атмосферном давлении до температуры 360°C;*

- *объемный выход светлых фракций использовали только для оценки скорости процесса крекинга.*

Результаты данной серии экспериментов представлены в таблице 3.1 и на рисунках 3.1–3.2.

Таблица 3.1.

Результаты экспериментов в отсутствие инициатора, полученные при различных температурах.

Температура процесса, °С								
420			430			440		
τ_p , мин	$V_{сф}$	$W_{сф}$	τ_p , мин	$V_{сф}$	$W_{сф}$	τ_p , мин	$V_{сф}$	$W_{сф}$
0	0,0	0,00	0	0,0	0,00	0	0,0	0,00
13	6,1	0,47	12	12,4	1,04	5	11,0	2,20
27	13,9	0,56	22	23,7	1,13	10	24,0	2,60
35	18,3	0,55	31	32,0	0,93	14	32,2	2,05
47	24,0	0,47	40	38,1	0,67	20	40,0	1,30
58	27,9	0,36						
69	31,1	0,29						
76	33,0	0,26						
90	36,0	0,22						
106	39,0	0,19						

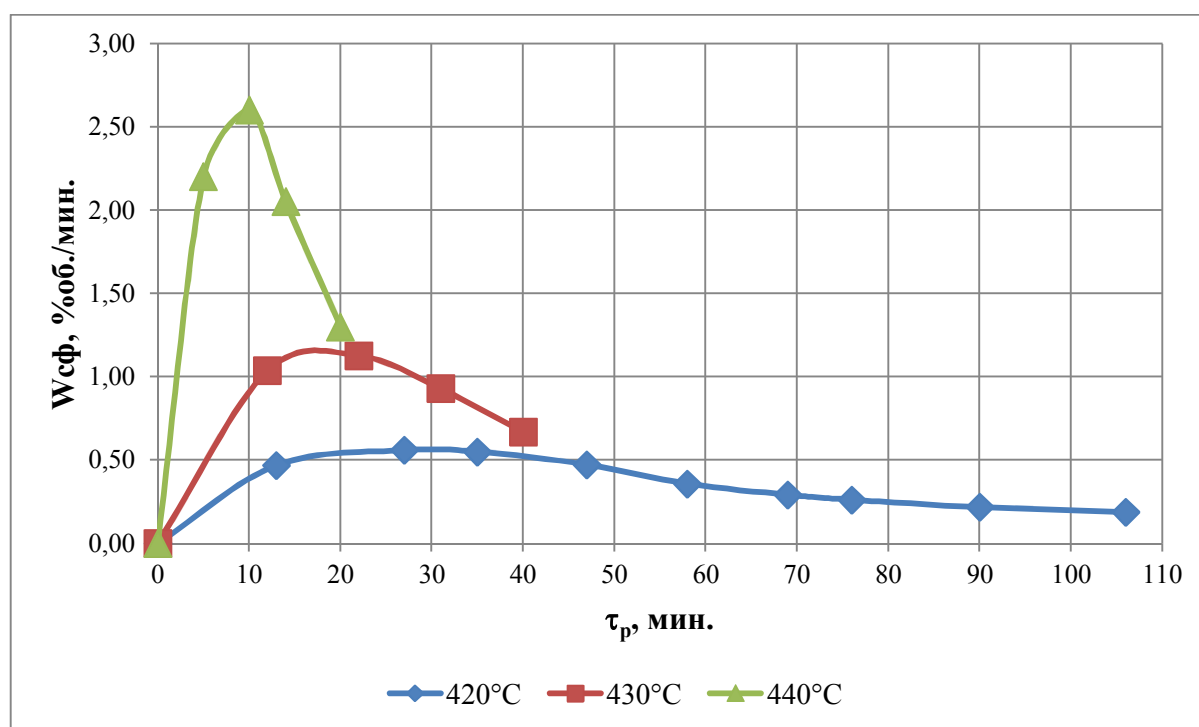


Рисунок 3.1. Зависимость скорости образования светлых фракций от времени реакции.

Из полученных зависимостей видно, что для всех экспериментов, выполненных в интервале температуры 420–440°C, скорость образования

светлых фракций и, соответственно, скорость крекинга проходит через максимум.

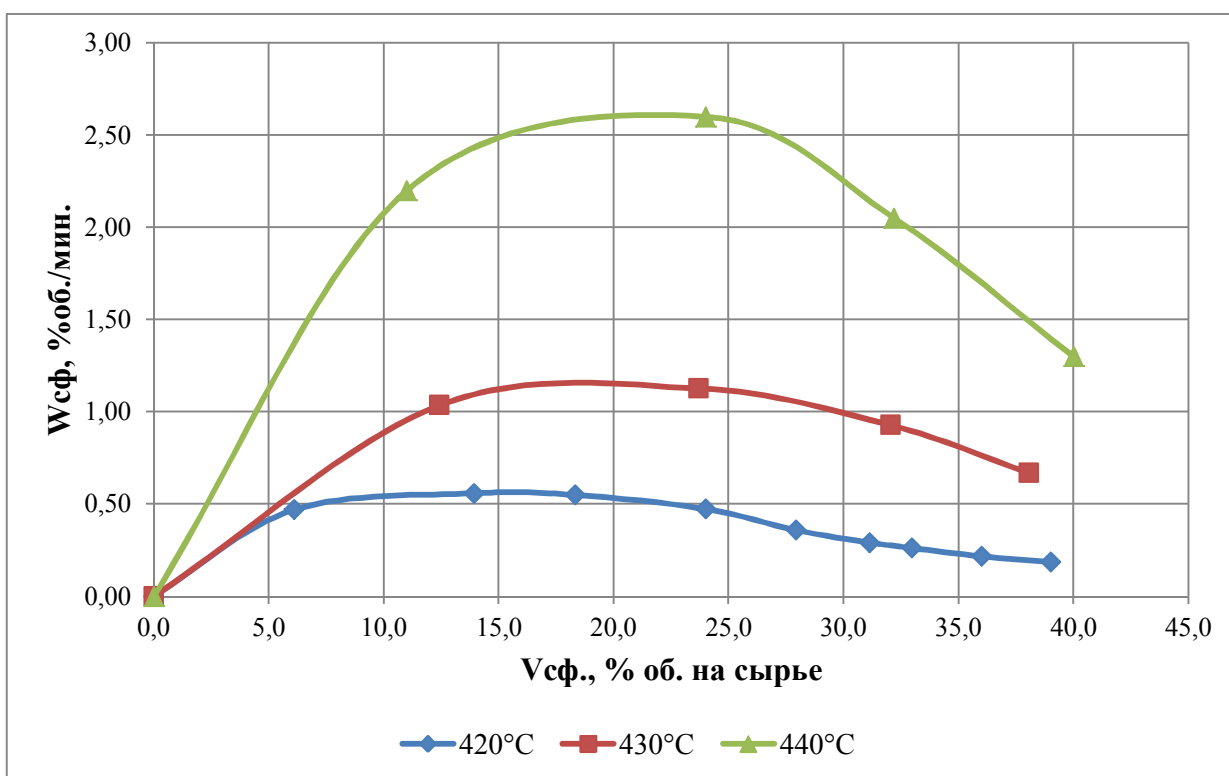


Рисунок 3.2. Зависимость скорости образования светлых фракций от их объемного выхода.

Причем, при увеличении температуры процесса на 10°C максимальная скорость отбора увеличивается примерно в 2 раза (рисунок 3.2).

Светлые фракции, а также тяжелый остаток термического крекинга, полученные в данных эксперимента, были проанализированы следующими методами:

1. Фракционная разгонка светлых фракций.

Температура начала кипения (н.к.) светлых фракций – около 60°C.

Состав по фракциям:

- фракция н.к.÷180°C – 10-12% массовых, от общего количества светлых фракций; плотность 0,7-0,72 г/см³.

- фракция 180–280°C – 20-34% массовых, от общего количества светлых фракций; плотность 0,78-0,82 г/см³.

- фракция 280–360°C (конец кипения) – 54-70% массовых от общего

количества светлых фракций

2. Структурно-групповой анализ светлых фракций.

Аналізу подвергалась фракция н.к.÷280°C, а анализ был выполнен на приборе «Кристалл 5000». Результаты исследований представлены в таблице 3.2 и на рисунке 3.3.

Таблица 3.2.

Структурно-групповой состав фракции н.к.÷280°C, полученной при различных температурах процесса крекинга.

Температура процесса, °C	420	430	440
Структурно-групповой состав, % масс.			
Олефины	8,6	10,9	19,5
Парафины, в том числе:	66,8	52,1	50,7
Линейные парафины	41,7	29,2	24,3
Циклопарафины	2,8	4,3	8,9
Изопарафины	22,3	18,6	17,4
Ароматические углеводороды	18,6	19,2	20,3

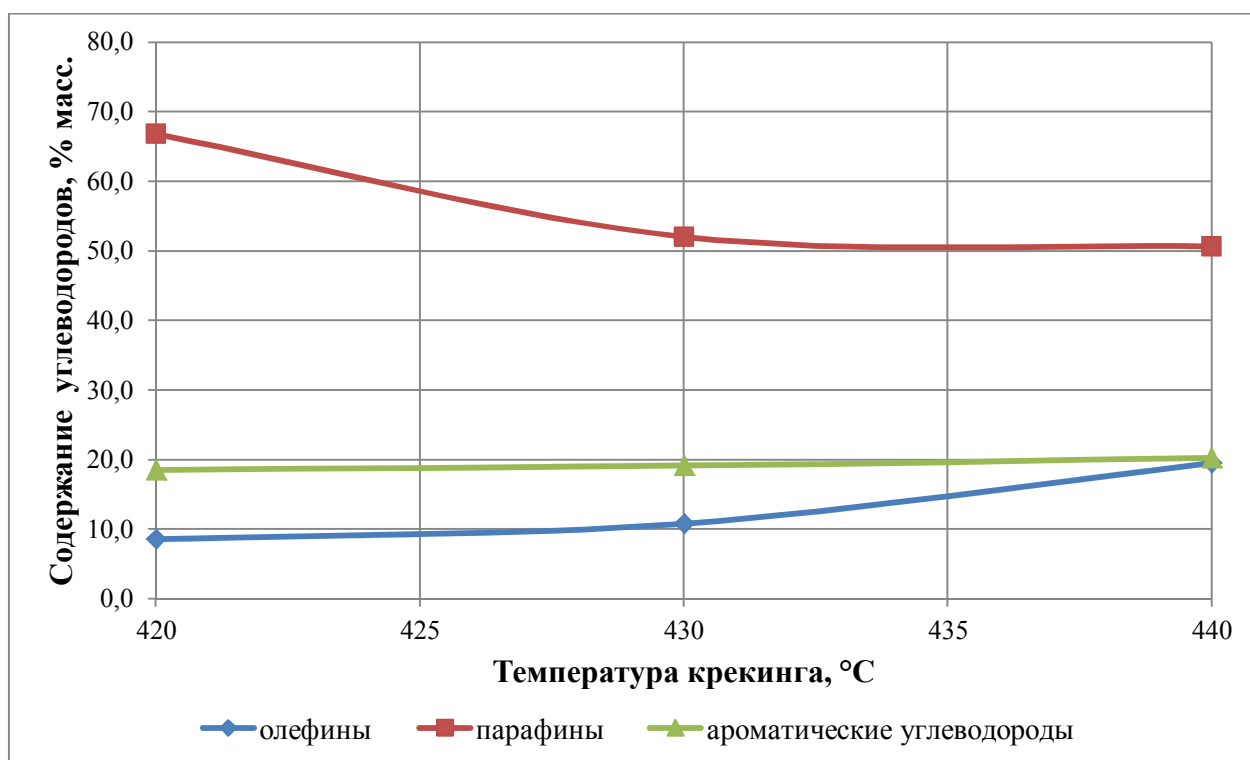


Рисунок 3.3. Зависимость структурно-группового состава фракции н.к.÷280°C от температуры процесса крекинга.

Из полученных данных видно, что в интервале температур 420–430°C с ростом температуры крекинга во фракции н.к.÷280°C заметно уменьшается содержание парафиновых и немного увеличивается количество непредельных углеводородов. Существенное возрастание содержания олефиновых соединений в данной фракции наблюдается лишь при увеличении температуры крекинга от 430 до 440°C.

Это можно объяснить тем, что с ростом температуры увеличивается доля деструктивных процессов, что способствует образованию большего количества олефиновых углеводородов

3. Структурно-групповой анализ тяжелых остатков термического крекинга гудрона.

Был исследован состав образцов тяжелых остатков процесса крекинга (согласно методике ASTM D4124), полученных при средней температуре 430°C и при различном времени проведении процесса крекинга (или, что тождественно, при различном массовом выходе светлых фракции, $G_{сф}$).

Результаты структурно-группового состава исходного гудрона и тяжелых остатков крекинга приведены в таблице 3.3 и на рисунке 3.4.

Таблица 3.3.

Структурно-групповой состав исходного гудрона и остатков крекинга гудрона, полученных при различном выходе светлых фракций. Температура крекинга 430°C.

τ_p , мин	$G_{сф}$, %масс.	Насыщенные углеводороды	Ароматические углеводороды*	Смолы	Асфальтены
Исходный гудрон		9,47	67,14	16,62	6,76
10	8,7	8,71	61,38	18,99	10,92
14	12,0	10,07	58,75	18,92	12,27
32	26,4	8,07	50,83	16,32	24,77
60	43,4	7,16	51,98	14,74	26,12

*-концентрация ароматических углеводородов представлена как суммарная моноароматических, биароматических и полиароматических соединений.

Как видно из приведенной зависимости, с увеличением выхода светлых фракций (т.е. с увеличением глубины превращения исходного сырья-

гудрона) в тяжелых остатках процесса термического крекинга возрастает содержание асфальтенов. Причем наиболее заметный их рост имеет место при увеличении выхода светлых фракций в интервале от 15 до 25% масс. В этом же интервале значительно уменьшается содержание ароматических соединений, которые расходуются на образование асфальтенов.

Содержание смол сначала в интервале глубины превращения сырья 5–15% незначительно увеличивается, а потом медленно уменьшается, что может быть объяснено их превращением в асфальтены [19].

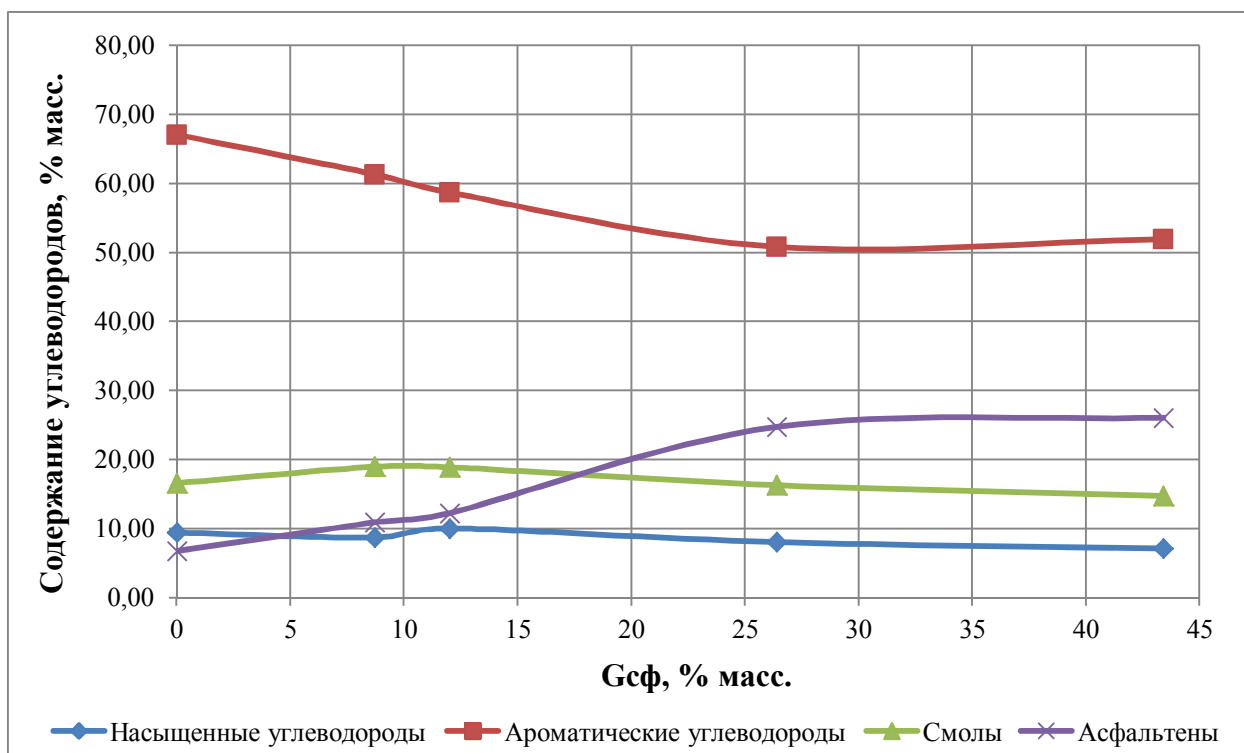


Рисунок 3.4. Зависимость структурно-группового состава остатков крекинга и гудрона от выхода светлых фракции.

В дополнении к структурно-групповому анализу, также была определена условная вязкость остатков термического крекинга, полученных при различном выходе светлых фракций. Были проанализированы тяжелые остатки крекинга гудрона, полученные при температуре 430°C и различной глубине превращения сырья. Результаты анализа представлены в таблице 3.4 и рисунке 3.5.

Таблица 3.4.

Условная вязкость остатков термического крекинга без инициирования при температуре 430°C.

τ_p , мин	$G_{сф}$, % масс.	Вязкость условная, °ВУ
0	0,0	139,9
10	8,7	32,6
14	12,0	34,0
32	26,4	87,8
40	31,2	153,5
45	34,9	632,7

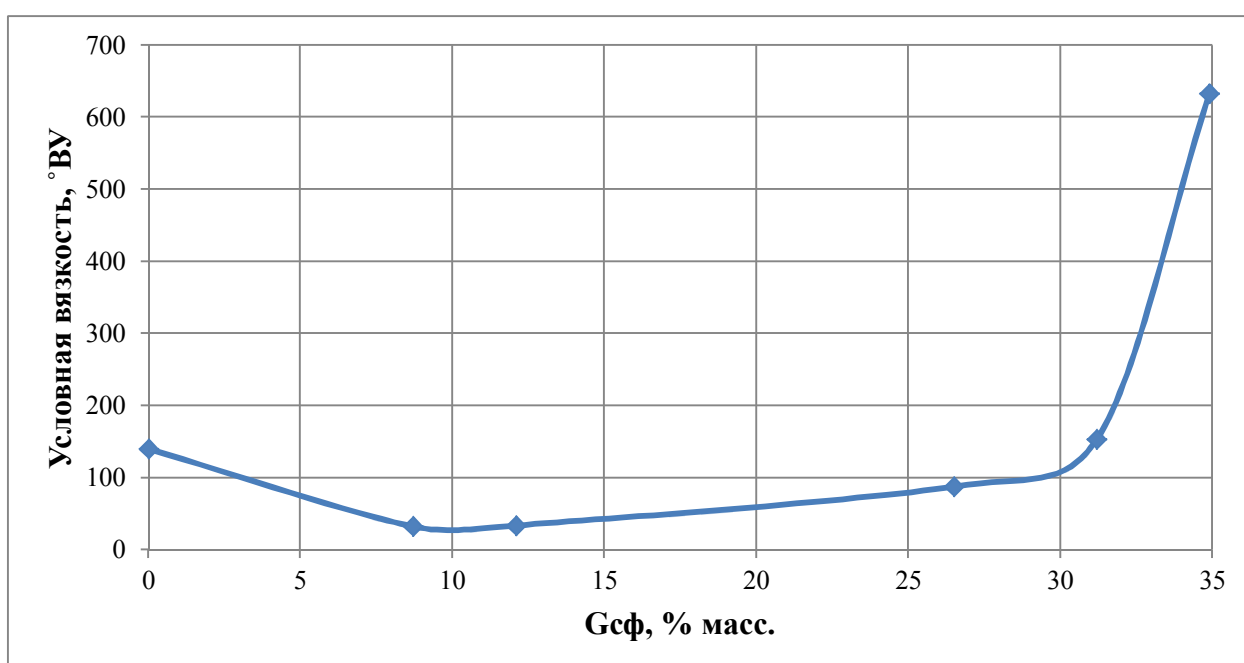


Рисунок 3.5. Изменение вязкости остатка крекинга в зависимости от выхода светлых фракций.

Из представленной зависимости следует, что при невысоких глубинах превращения гудрона (выходе светлых фракций) сначала (до $G_{сф} = 10\%$ масс.) наблюдается снижение вязкости тяжелого остатка, а затем (до 30% масс.) её плавный рост. После этого наблюдается значительное увеличение вязкости получаемых тяжелых остатков.

Полученные данные были в дальнейшем использованы для сравнения с результатами иницированного крекинга.

3.2. Исследование процесса крекинга гудрона, инициированного кислородом воздуха

Целью экспериментов, представленных в данном разделе, было исследование влияния температуры и количества инициатора (кислорода воздуха) на выход и состав светлых фракций углеводородов, а также исследование возможности получения при этом в качестве тяжелого остатка котельного топлива, соответствующего нормативным требованиям.

Следует отметить, что из-за конструктивных особенностей периодической установки (главным образом, из-за малой величины свободного сечения верхней части реактора) не удалось выполнить эксперименты при более высоких температурах и скоростях подачи воздуха, т.к. при значениях температуры больше 440°C и скоростях подачи воздуха превышающих 1 л/мин наблюдался значительный унос из реактора тяжелых продуктов крекинга (с температурой кипения >360°C), а в некоторых случаях выброс реакционной смеси в приемную емкость.

Все эксперименты были выполнены по методике, изложенной в разделе 2.2, при варьировании температуры процесса в интервале 420–440°C и скорости подачи воздуха в реактор в интервале 0,5–1,0 л/мин.

На первом этапе исследований была определена зависимость скорости образования светлых фракций от их объемного выхода при трех фиксированных температурах 420, 430 и 440°C и постоянной объемной скорости подачи воздуха, приведенной к загруженной массе гудрона в реактор. Для приведенных ниже экспериментов она составляет 3,0 л/(кг*мин) и представляет собой объемную скорость подачи воздуха (0,75 л/мин), отнесенную к общей загрузке гудрона (250 г), взятого на реакцию.

Во всех экспериментах воздух в реактор начинали подавать только после достижения в реакторе заданной температуры крекинга.

Результаты экспериментов представлены в таблицах 3.5–3.7 и на рисунках 3.6–3.11.

Для сравнительной оценки эффективности процесса инициированного крекинга, таблицы и графики дополнены данными, полученными ранее при изучении термического крекинга (см. раздел 3.1).

Таблица 3.5.

Результаты исследования процесса термического крекинга гудрона с добавкой и без добавки воздуха при температуре 420°C. Масса взятого гудрона – 250 г.

τ_p , МИН	$V_{сф}$, %об.	$W_{сф}$, %об./МИН
Без добавления воздуха		
0	0,0	0,00
13	6,1	0,47
27	13,9	0,56
35	18,3	0,55
47	24,0	0,47
58	27,9	0,36
69	31,1	0,29
76	33,0	0,26
90	36,0	0,22
106	39,0	0,19
При подаче воздуха: 3,0 л/(кг*мин)		
0	0,0	0,00
12	5,8	0,48
20	10,5	0,59
26	14,4	0,65
33	18,8	0,63
37	21,2	0,60
47	25,9	0,47
63	31,2	0,33
80	35,6	0,26
109	40,0	0,15

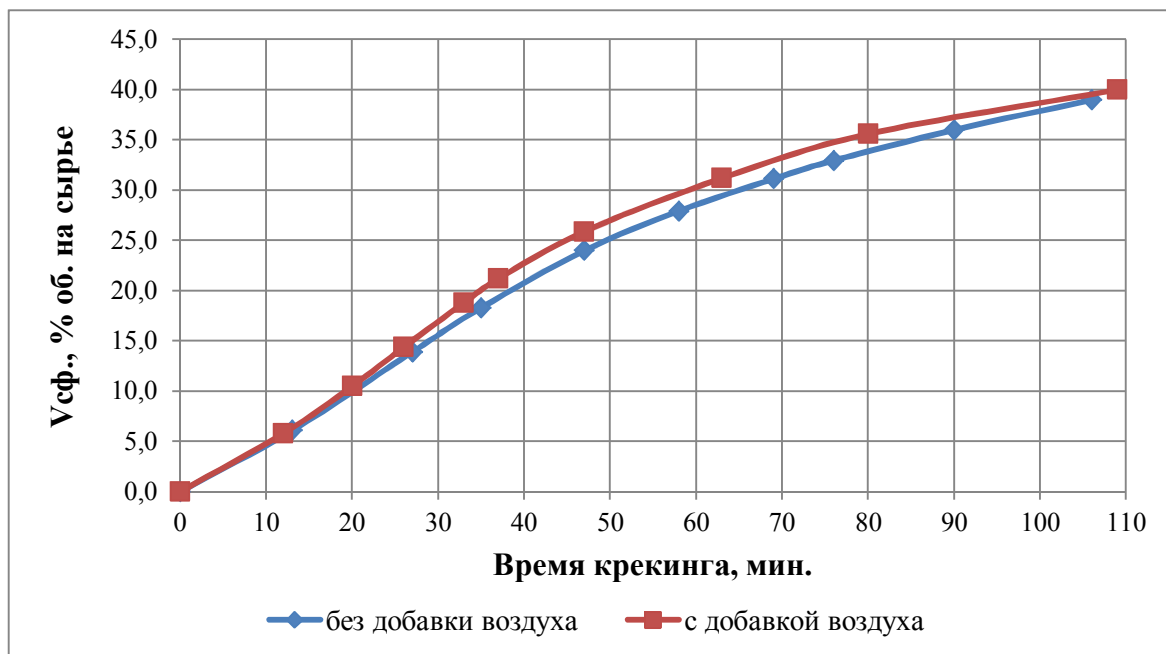


Рисунок 3.6. Зависимость объемного выхода светлых фракций от времени крекинга с добавкой и без добавки воздуха, при температуре 420°C.

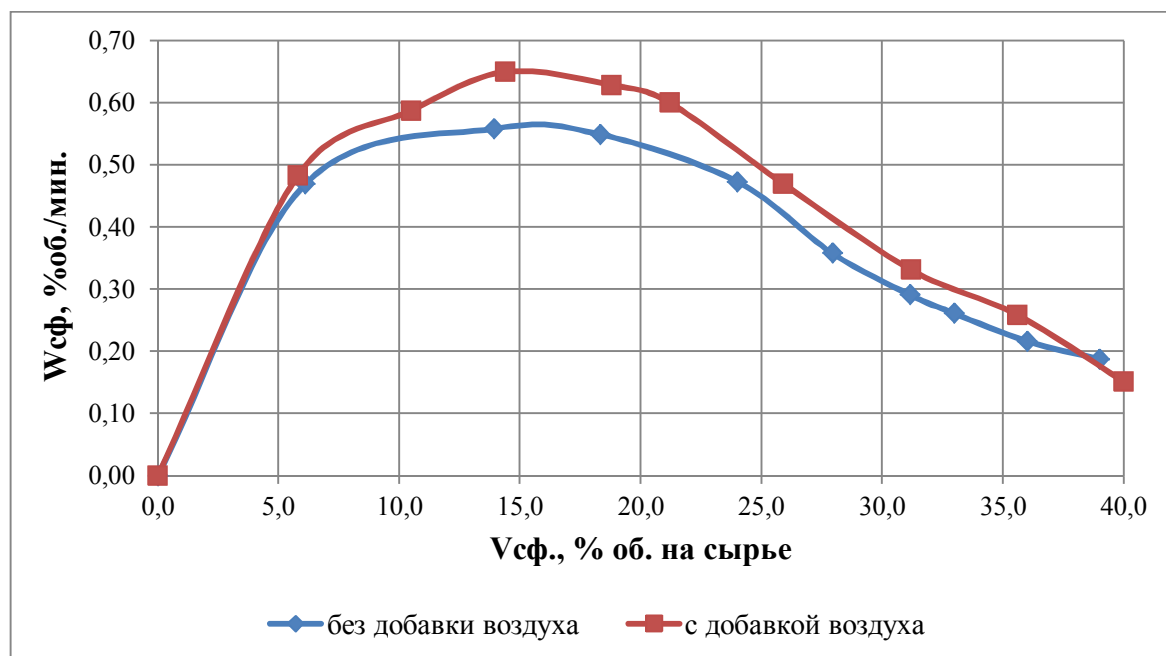


Рисунок 3.7. Зависимость скорости образования светлых фракций от их объемного выхода с воздухом и без воздуха, при температуре 420°C.

Таблица 3.6.

Результаты исследования термического крекинга гудрона с добавкой и без добавки воздуха при температуре 430°C. Масса взятого гудрона – 250 г.

τ_p , мин.	$V_{сф}$, %об.	$W_{сф}$, %об./мин
Без добавки воздуха		
0	0,0	0
12	12,4	1,04
22	23,7	1,13
31	32,0	0,93
40	38,1	0,67
При подаче воздуха: 3,0 л/(кг*мин)		
0	0,0	0
7	6,0	0,86
10	10,0	1,33
15	19,1	1,82
20	27,9	1,76
23	31,9	1,33
27	35,9	1,00
32	39,6	0,74

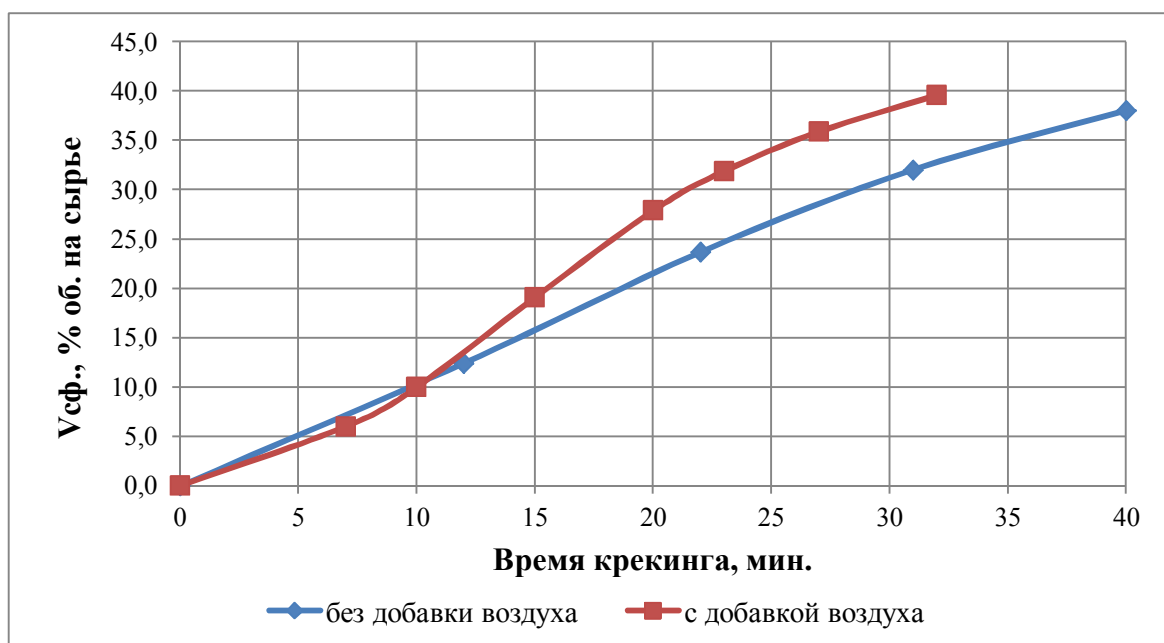


Рисунок 3.8. Зависимость выхода светлых фракций от времени крекинга с добавкой и без добавки воздуха, при температуре 430°C.

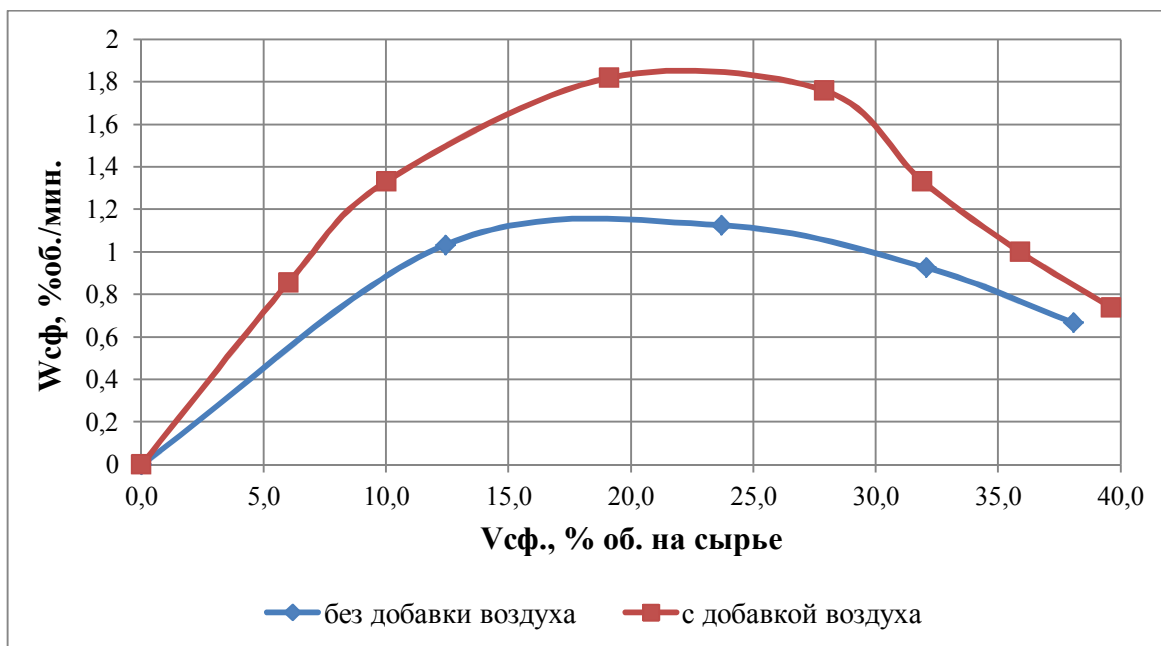


Рисунок 3.9. Зависимость скорости образования светлых фракций от их объемного выхода с воздухом и без воздуха, при температуре 430°C.

Таблица 3.7.

Результаты исследования термического крекинга гудрона с добавкой и без добавки воздуха при температуре 440°C. Масса взятого гудрона – 250 г.

τ_p , мин.	$V_{сф}$, %об.	$W_{сф}$, %об./мин
	Без добавки воздуха	
0	0,0	0
5	11,0	2,20
10	24,0	2,60
14	32,2	2,05
20	40,0	1,30
	При подаче воздуха: 3,0 л/(кг*мин)	
0	0,0	0
5	11,9	2,38
7	19,8	3,95
10	29,6	3,27
12	35,6	3,00
14	40,7	2,55

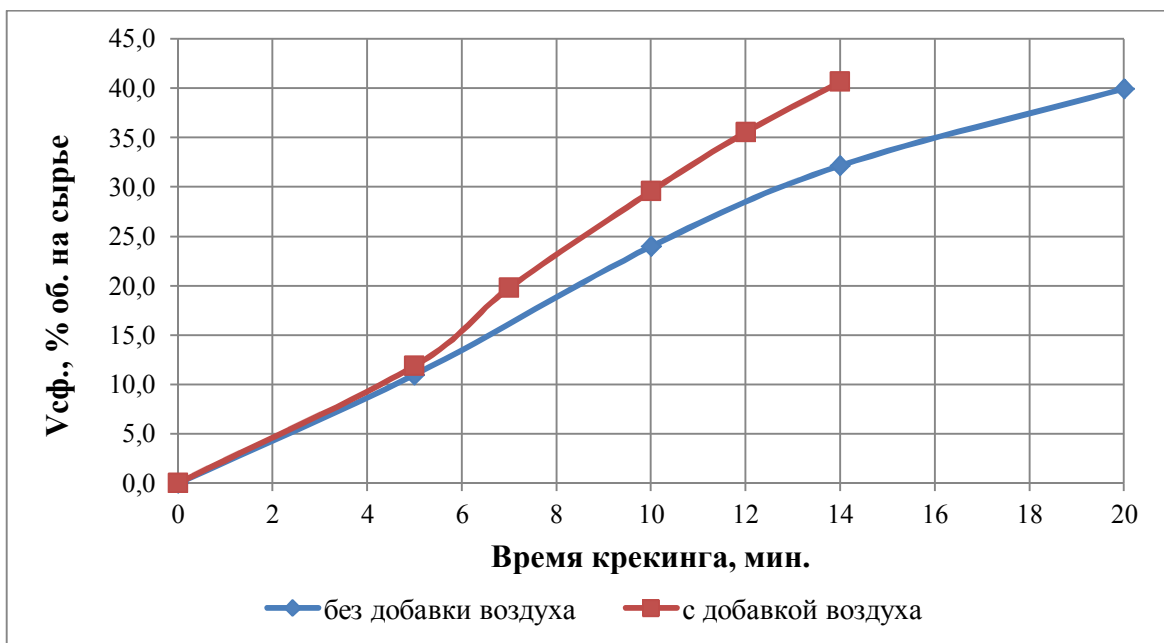


Рисунок 3.10. Зависимость выхода светлых фракций от времени крекинга с добавкой и без добавки воздуха, при температуре 440°C.

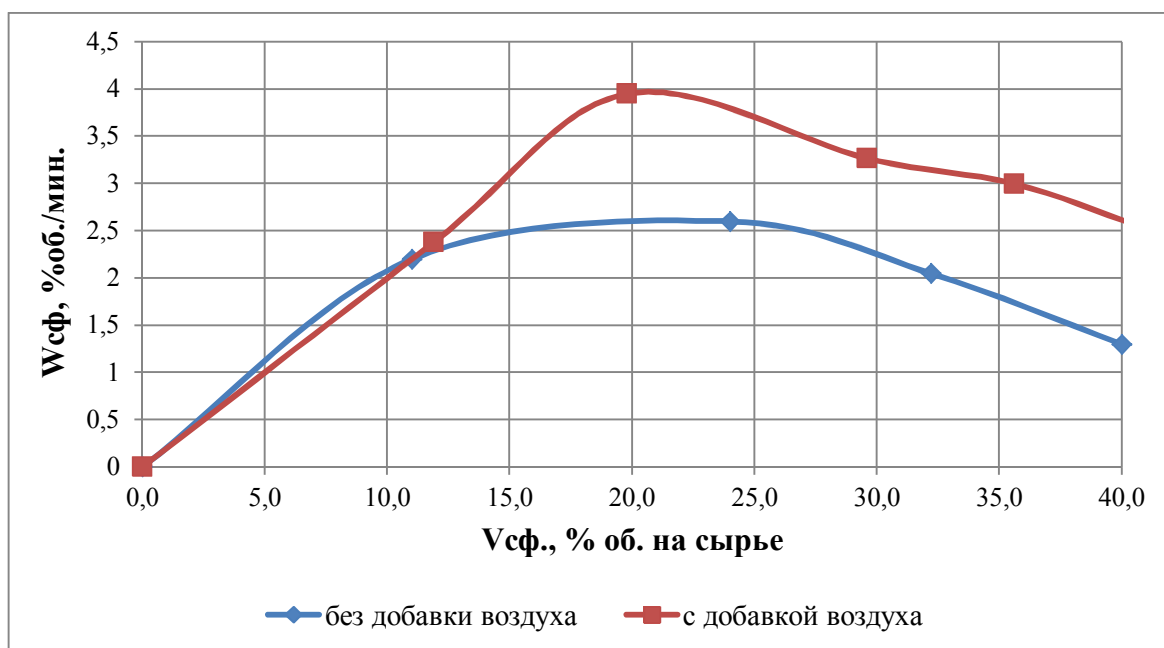


Рисунок 3.11. Зависимость скорости образования светлых фракций от их объемного выхода с воздухом и без воздуха, при температуре 440°C.

Из полученных зависимостей можно сделать вывод, что дозирование кислорода в реакционную массу при температурах активного крекинга

гудрона позволяет существенно увеличить скорость образования светлых фракций по сравнению с не инициированным крекингом.

Так, при температуре 420°C скорость образования светлых фракций при инициированном крекинге по сравнению с термическим крекингом увеличивается на 10–15% (в 1,1–1,15 раза), время реакции около 100 мин; при температуре 430°C скорость возрастает уже на 30–40% (в 1,3–1,4 раза), время реакции 25–30 мин; при температуре 440°C скорость возрастает на 50–60% (в 1,5–1,6 раза), время реакции составляет 10–15 мин.

Таким образом, можно сделать вывод, что наибольший эффект (рост скорости крекинга) достигается при проведении процесса при более высоких температурах. При этом максимальное значение скорости достигается за меньший промежуток времени от начала проведения процесса.

В продолжение первой серии экспериментов, с целью определения оптимального количества инициатора – кислорода воздуха, была выполнена вторая серия экспериментов при варьировании скорости подачи воздуха в реактор в интервале от 0,5 до 1,0 л/мин или при варьировании приведенной объемной скорости от 2,0 до 4,0 л/(кг*мин).

Данную серию экспериментов проводили, при максимально возможной для данной установки температуре 440°C. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.8 и на рисунках 3.12 и 3.13.

Таблица 3.8.

Результаты термического крекинга гудрона, инициированного кислородом воздуха, при температуре 440°C.

τ_p , мин	V_{cf} , % об.	W_{cf} , % об./мин
Без подачи воздуха		
0	0,0	0,0
2	2,8	1,4
4	6,0	1,6
6	10,0	2,0
8	15,3	2,7
10	20,5	2,6
2,0 л воздуха/(кг*мин)		

0	0,0	0,0
2	3,2	1,6
4	6,4	1,6
6	10,8	2,2
8	16,3	2,8
10	21,9	2,8
3,0 л воздуха/(кг*мин)		
0	0,0	0,0
2	4,0	2,0
4	8,7	2,4
6	15,8	3,6
8	23,3	3,8
10	29,6	3,2
4,0 л воздуха/(кг*мин)		
0	0,0	0,0
2	2,0	1,0
4	7,6	2,8
6	18,5	5,4
8	28,9	5,2
10	35,3	3,2

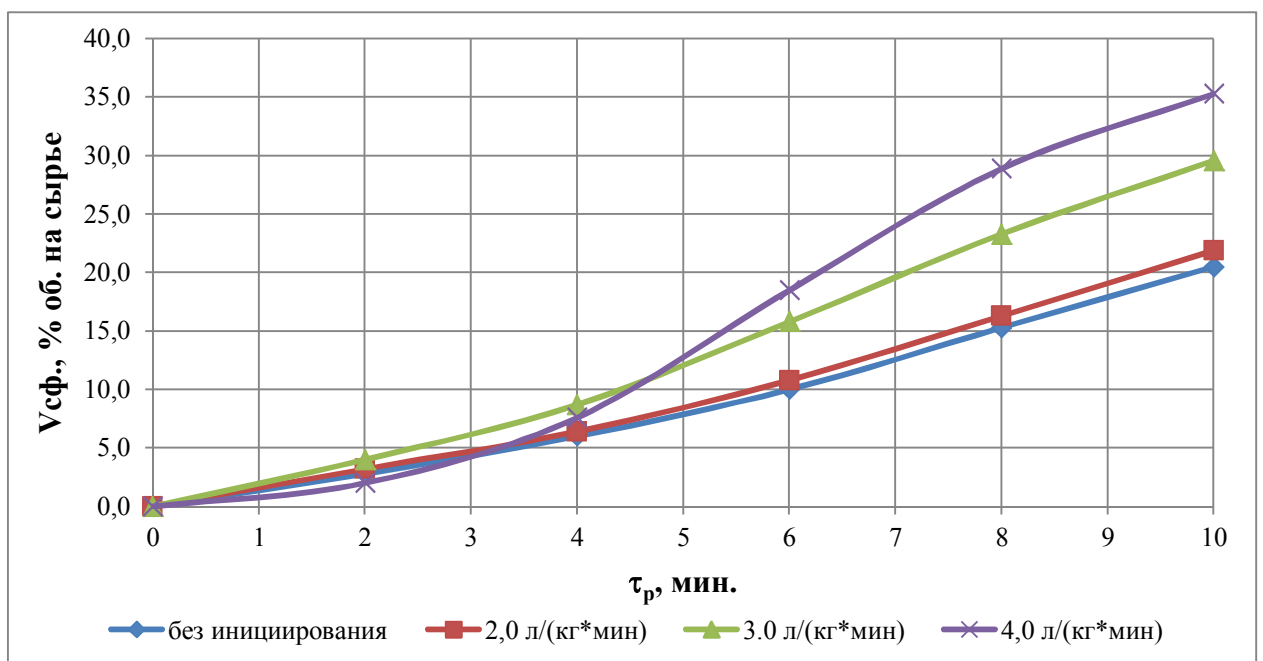


Рисунок 3.12. Зависимость выхода светлых фракций от времени пребывания сырья при различном количестве поданного воздуха. Температура – 440°C.

Из зависимости, представленной на рис. 3.12 следует, что с увеличением количества подаваемого воздуха при одинаковом времени процесса крекинга выход светлых фракций возрастает на 15% абс. (или более 70% относ.).

Более наглядно иницирующее действие кислорода воздуха наблюдается при анализе зависимости скорости отбора светлых фракций от времени при различном количестве подаваемого воздуха (рисунок 3.13), где скорость отбора более чем в 2 раза превосходит скорость отбора светлых фракций термического крекинга (без подачи воздуха).

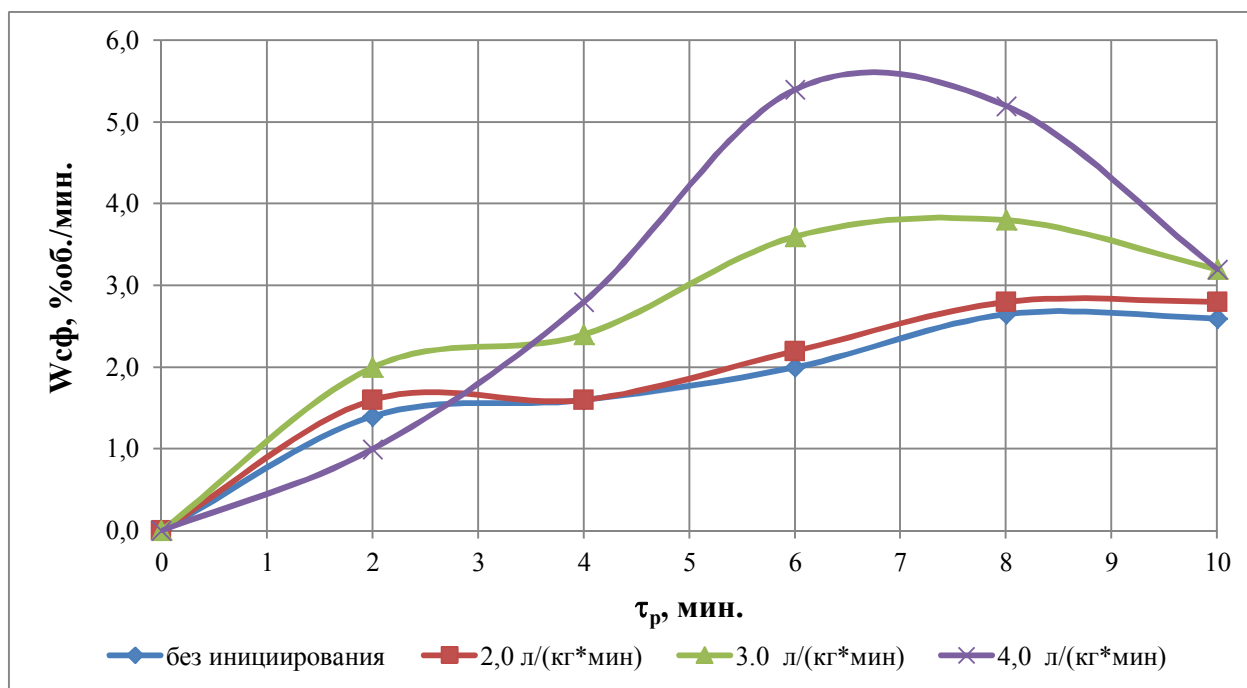


Рисунок 3.13. Зависимость скорости отбора светлых фракций от времени при различном количестве поданного воздуха. Температура – 440°С.

Из зависимости, представленной на рисунке 3.13, следует, что при проведении процесса в начальный период (до 6-8 мин) времени скорость отбора растет, а затем начинает падать, что свидетельствует о снижении скорости реакции крекинга по сравнению с реакциями уплотнения.

Таким образом, можно утверждать, что при температуре 440°С время процесса, в течение которого можно производить отбор светлых фракций без существенного повышения вязкости остатка, составляет около 10 мин. За это время, как видно из таблицы 3.9, удается получить свыше 35% об. светлых

фракций от взятого в процесс гудрона и получать при этом относительно «подвижный» (не очень вязкий) тяжелый остаток крекинга.

Анализ получаемого тяжелого остатка показал, что по своим характеристикам он не отвечал качеству, предъявляемому к какому-либо товарному нефтяному топливу (мазут марки М40 и М100). В связи с этим была поставлена цель получения из образующегося тяжелого остатка крекинга, топлива, которое может быть использовано в стационарных паровых котлах и в промышленных печах, в частности, топочного мазута М100.

Для этого был использован метод компаундирования, который заключался в добавлении к полученному тяжелому остатку крекинга определенного количества полученных в этом же процессе крекинга относительно легких углеводородов, выделенных из полученных светлых фракций углеводородов.

В результате экспериментов по смешению образцов тяжелых остатков термического и инициированного крекинга с различным количеством и различными фракциями светлых углеводородов было установлено, что для получения котельного топлива (топочный мазут М-100) достаточно использовать тяжелую составляющую полученных светлых фракций, выкипающих в пределах: 180–360°С для термического крекинга; и 280–360°С для инициированного крекинга.

Результаты компаундирования и материальный баланс экспериментов, а также основные физико-химические свойства получаемых при этом продуктов при инициированном и термическом крекинге, приведены в таблицах 3.9–3.12.

Таблица 3.9.

Сопоставительный анализ процессов крекинга с вводом воздуха и контрольного эксперимента.

	Термический	Инициированный
Время крекинга, мин.	20	14
Расход воздуха л/(кг сырья*мин)	-	3,0
Выход газообразных продуктов	3,6	4,0
Выход светлых фракций (фракция н.к.÷360°C), % масс.	34,0	34,6
Выход тяжелого остатка	62,4	61,4
Количество светлых фракций, необходимое для разбавления тяжелого остатка до требования ГОСТ на мазут М-100, % масс.	28,0	18,6
Материальный баланс, % масс.		
Газ	3,6	4,0
Бензиновая фракция (н.к.÷180°C)	6,0	7,1
Дизельная фракция (180-280°C)	-	8,9
Газойль (фракция 280-360°C)	-	-
Котельное топливо марки М-100	90,4	80,0

Из приведённых в таблице 3.9 результатов следует, что для получения топочного мазута, отвечающего требованиям ГОСТ 10585-99 к тяжелому остатку термического крекинга необходимо добавить 28%абс. светлых углеводородов (из 34%абс. полученных), выкипающих в пределах 180–360°C. В результате этого выход светлой фракции углеводородов при использовании процесса термического крекинга, содержащей главным образом, бензиновые углеводороды уменьшается с 34 до 6% в расчете на исходный гудрон.

Для инициированного крекинга на разбавление достаточно 20%абс. (из 34.6%абс. полученных) светлых фракций, выкипающих в пределах 280–360°C. В этом случае выход светлой фракции углеводородов, содержащей

главным образом, бензиновые и дизельные углеводороды уменьшается с 34,6 до 16%.

Структурно-групповой состав тяжелых остатков и светлых фракций (н.к.÷280°C) до компаундирования для инициированного и термического крекинга приведен в таблице 3.10 и 3.11.

Таблица 3.10.

Сопоставительный анализ структурно-группового состава светлых фракций термического и инициированного крекинга гудрона (фракция н.к.-280°C). Температура крекинга – 440°C.

Углеводороды	Состав, % масс.	
	Термический	Инициированный
Олефины	19,52	13,68
Парафины, в том числе	50,66	67,85
Линейные парафины	24,34	40,37
Циклопарафины	8,90	7,05
Изопарафины	17,42	20,43
Ароматические углеводороды	20,30	16,10

Таблица 3.11.

Сопоставительный анализ структурно-группового состава тяжелых остатков термического и инициированного крекинга гудрона. Температура крекинга – 440°C.

Углеводороды	Состав, % масс.	
	Термический	Инициированный
Насыщенные углеводороды	9,07	7,5
Ароматические углеводороды	43,49	48,41
Смолы	16,39	19,08
Асфальтены	31,05	25,01

В таблице 3.12 приведен состав газообразных продуктов термического и инициированного крекинга гудрона, полученных при температуре 440°C.

Таблица 3.12.

Сопоставительный анализ состава газообразных продуктов термического и инициированного крекинга гудрона. Температура крекинга – 440°C.

Наименование компонента	% об.	
	Инициированный	Термический
Диоксид углерода	2,63	0,33
Сероводород	1,64	0,70
Метан	55,05	48,02
Этан	18,39	24,21
Этилен	0,12	0,19
Пропан	9,52	13,10
Пропилен	0,51	0,58
Изобутан	1,51	2,17
н-Бутан	2,29	1,63
транс-2-Бутен	0,13	0,00
Бутен-1	0,11	0,00
Изобутилен	0,13	0,10
цис-2-Бутен	0,09	0,00
Изопентан	3,72	4,22
н-Пентан	4,05	4,66
Циклопентан	0,03	0,00
Группа углеводородов C ₆	0,07	0,00
Группа углеводородов C ₇₊	0,01	0,00

На основе данных, полученных в данной серии экспериментов, при сравнении крекинга инициированного кислородом воздуха с крекингом в отсутствие инициатора (термическим крекингом) при температуре 440°C и одной и той же глубине переработке сырья, можно сделать следующие выводы:

1. При инициированном крекинге, по сравнению с термическим крекингом, вязкость тяжелого остатка (фракции >280°C) снижается в 2,6 раза (в инициированном крекинге – 14,1°ВУ, в термическом – 37,1°ВУ). Следствием этого является необходимость использования меньшего количества светлых фракций при компаундировании и, соответственно,

имеет место увеличение выхода светлой фракции – бензиновых и дизельных углеводородов.

2. Проведение процесса крекинга в присутствии инициатора (кислорода воздуха) позволяет увеличить скорости отбора светлых фракций, что на практике позволит увеличить удельную производительность реакционного узла.
3. При иницированном крекинге дополнительно возможно получить до 8,9% абс. дизельной фракции.

Глава 4. Исследование крекинга гудрона, инициированного кислородом воздуха, в непрерывных условиях

Получив объективные данные об эффективности использования кислорода воздуха в качестве инициатора крекинга гудрона в периодическом реакторе, было принято решение о проведении экспериментов в проточных (непрерывных) условиях. Для этого была спроектирован и смонтирован лабораторный стенд непрерывного действия (рисунок 2.3). Принцип работы лабораторного стенда описан ранее в разделе 2.2.

Основными параметрами процесса инициированного крекинга в проточных условиях являются: температура проведения процесса, время пребывания сырья в реакторе и количество инициатора (воздуха), подаваемого в реактор. Для нахождения оптимальных условий были проведены три серии экспериментов. Во время проведения исследований в реакционном узле поддерживали постоянное давление – 2 ата. Давление необходимо для уменьшения объема реакционного оборудования и стабильного отделения светлых фракций от реакционной смеси во время протекания процесса.

4.1. Исследование влияния количества инициатора на показатели процесса крекинга

Для определения оптимального количества инициатора (воздуха), подаваемого в реактор крекинга, была проведена серия экспериментов при постоянных температуре 450°C, времени пребывания сырья в реакторе 10 мин и варьировании количества подаваемого в реактор воздуха.

Условия проведения процесса и результаты экспериментов представлены в таблице 4.1 и на рисунках 4.1 и 4.2.

Таблица 4.1.

Условия и результаты экспериментов при варьировании количества воздуха, подаваемого в реактор. Температура – 450°C. Время пребывания – 10 мин.

Условия проведения экспериментов				
Температура процесса, °С	450			
Время пребывания сырья в реакторе, мин.	10			
Расход гудрона, г/мин	45			
Расход воздуха, л/кг сырья, в т.ч.	38	56	76	89
- кислорода, л/кг сырья	8	12	16	19
Доля кислорода на сырье, % масс.	1,1	1,6	2,2	2,7
Материальный баланс				
Взято, % масс.				
Гудрон	98,9	98,4	97,8	97,3
Воздух, в т. ч.	4,5	6,6	8,9	10,9
Кислород	1,1	1,6	2,2	2,7
Азот	3,4	5,0	6,7	8,2
Итого:	103,4	105,0	106,7	108,2
Получено, % масс.				
Азот	3,4	5,0	6,7	8,2
Газообразные продукты	3,9	3,7	3,7	3,8
Вода	0,6	1,2	1,4	1,6
Фракция н. к. ÷350°C, в т. ч.	16,7	23,1	25,1	26,1
фракция н. к. ÷200°C	2,9	3,7	3,9	4,0
фракция 200–350°C	13,8	19,4	21,2	22,1
Фракция >350°C (остаток)	78,8	72	69,8	68,5
Итого:	103,4	105,0	106,7	108,2
Характеристика полученных продуктов				
Вязкость кинематическая фракции >350°C при 100°C, мм ² /с	575,9	662,5	709,4	878,5

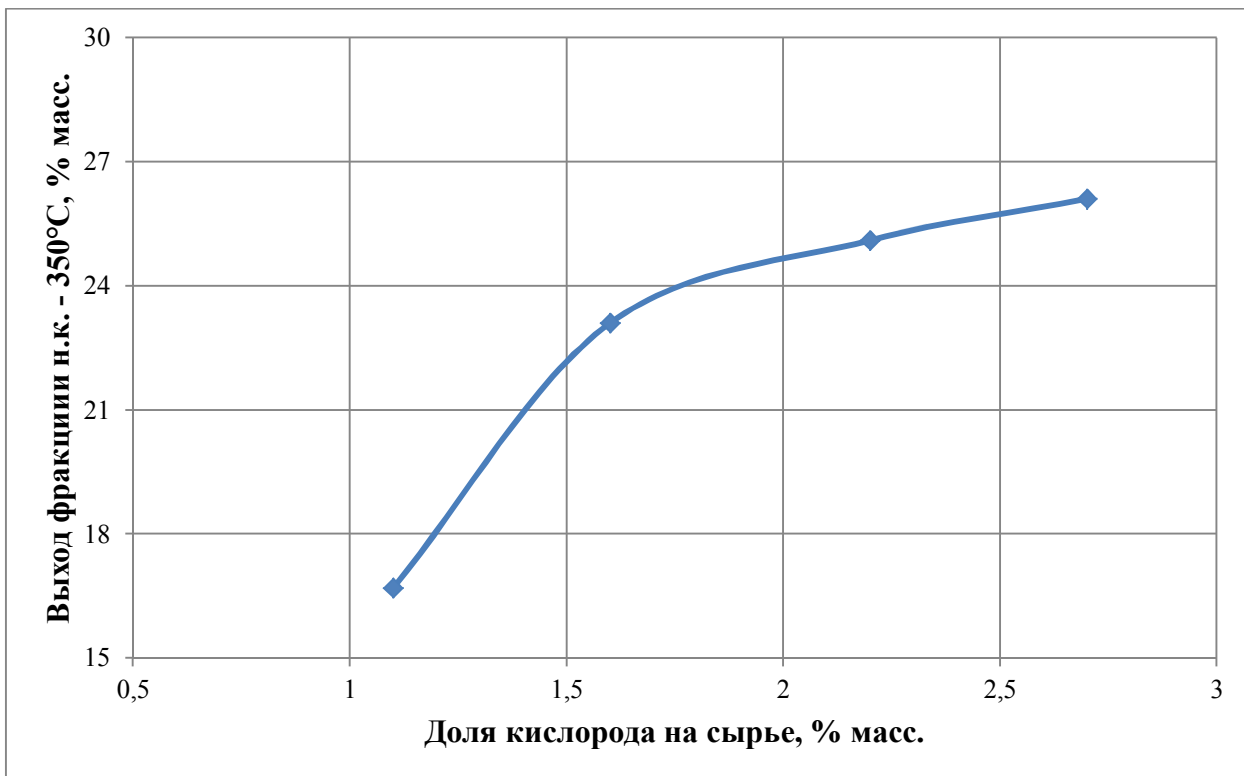


Рисунок 4.1. Зависимость выхода фракции н.к. >350°C от доли кислорода воздуха в реакторе.

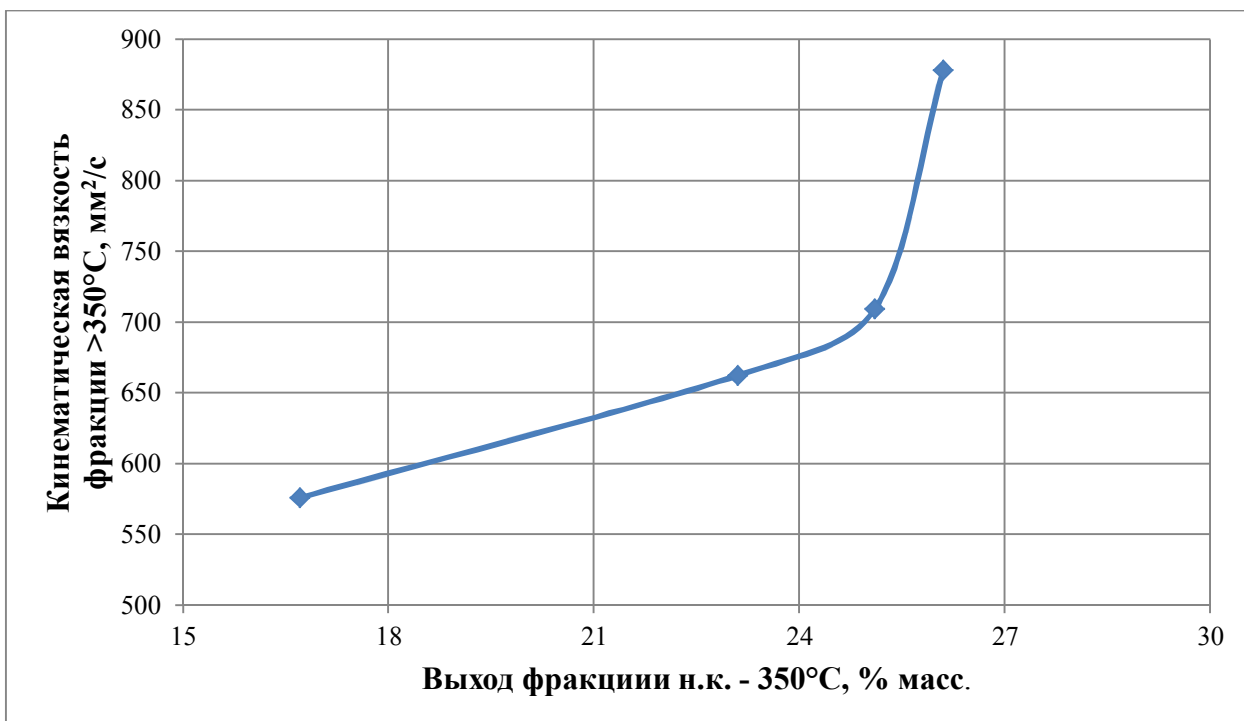


Рисунок 4.2. Зависимость вязкости фракции >350°C от выхода фракции н.к. >350°C.

Анализируя полученную зависимость (рис. 4.1), видно, что при увеличении количества подаваемого в реактор кислорода воздуха выход фракции н.к.÷350⁰С сначала монотонно растет (до содержания кислорода 1,8-2,0% масс.), а при дальнейшем увеличении количества подаваемого кислорода воздуха рост выхода данной фракции замедляется.

Существенное возрастание вязкости остатка (фракция >350⁰С) наблюдается в интервале, соответствующем выходу светлых фракций 23% - 25% масс., что соответствует содержанию кислорода на взятое сырьё, приблизительно равное 1,8-2,0% масс. (рисунок 4.2).

Более наглядно это видно при совмещении кривых зависимости выхода фракции н.к.÷350⁰С и вязкости фракции >350⁰С от концентрации кислорода воздуха в реакторе (рисунок 4.3).

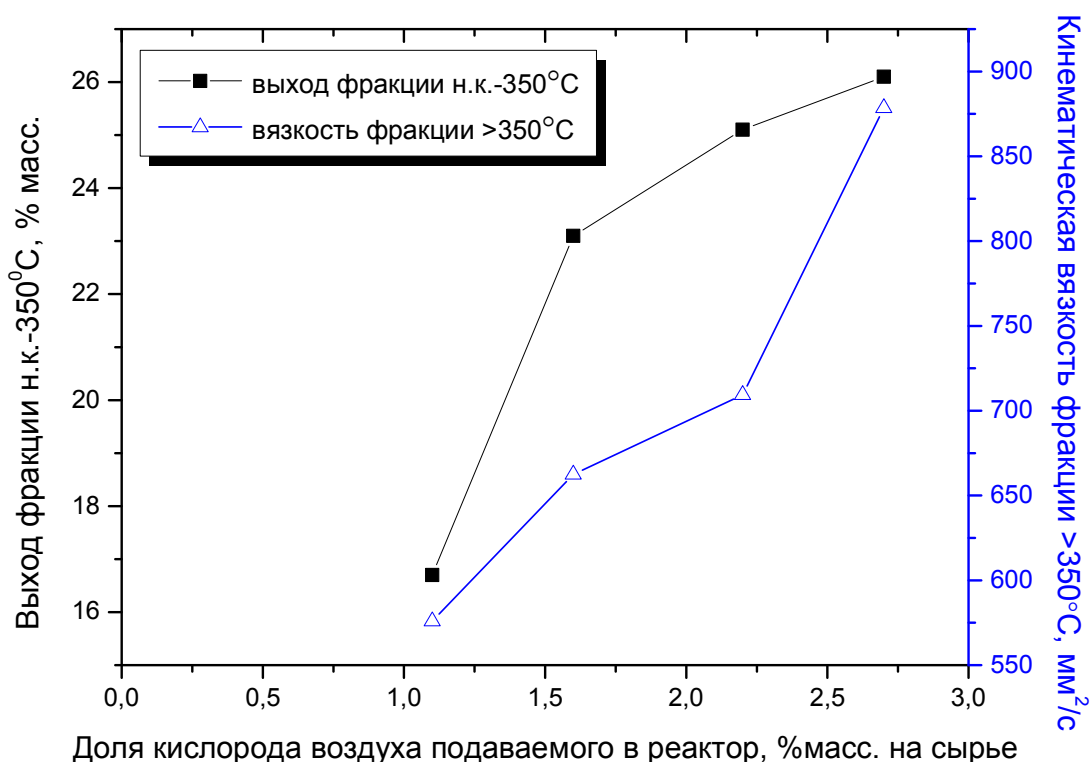


Рисунок 4.3. Зависимость выхода фракции н.к.÷350⁰С и вязкости фракции >350⁰С от концентрации кислорода воздуха в реакторе.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что оптимальной является концентрация кислорода 1,5–2,0% масс. (или воздуха

6–8%). Дальнейшие исследования проводили в этом диапазоне концентрации кислорода.

4.2. Исследование влияния температуры и времени контакта на показатели крекинга

После определения оптимального интервала концентрации кислорода воздуха были проведены серии экспериментов крекинга гудрона при варьировании температуры процесса и времени пребывания сырья в реакторе.

Эксперименты проводили при постоянной концентрации кислорода воздуха 1,5% - 2,0% масс., времени пребывания сырья в реакторе 5, 7, 10 и 14 минут и температуре процесса 430°C, 440°C, 450°C и 460°C. Давление в реакторе было постоянным по ходу экспериментов, и составляло 2 ата. Условия процесса и полученные результаты представлены в таблицах 4.2 - 4.5 и на рисунках 4.4 и 4.5.

Таблица 4.2.

Условия и результаты экспериментов при температуре 430°C и различном времени пребывания сырья в реакторе.

Условия проведения экспериментов				
Температура процесса, °C	430			
Время пребывания сырья в реакторе, мин.	5	7	10	14
Расход гудрона, г/мин	90	70	50	35
Расход воздуха, л/кг сырья, в т.ч.	56	50	50	50
- кислорода, л/кг сырья	12	10,5	10,5	10,5
Доля кислорода на сырье, % масс.	1,7	1,5	1,5	1,5
Материальный баланс				
Взято, % масс.				
Гудрон	98,3	98,5	98,5	98,5
Воздух, в т. ч.	6,7	6,0	6,0	6,0
Азот	5,0	4,5	4,5	4,5
Кислород	1,7	1,5	1,5	1,5
Итого:	105,0	104,5	104,5	104,5
Получено, % масс.				
Азот	5,0	4,5	4,5	4,5

Газообразные продукты	1,8	2,8	3,7	4,0
Вода	1,2	1,7	1,3	1,3
Фракция н. к. ÷ 350°C, в т. ч.	6,9	9,2	13,3	16,2
фракция н. к. ÷ 200°C	0,4	0,5	1,6	2,2
фракция 200°C–350°C	6,5	8,7	11,7	14,0
Фракция >350°C (остаток)	90,1	86,2	81,7	78,4
Итого:	105,0	104,5	104,5	104,5

Таблица 4.3.

Условия и результаты экспериментов при температуре 440°C и различном времени пребывания сырья в реакторе.

Условия проведения экспериментов				
Температура процесса, °C	440			
Время пребывания сырья в реакторе, мин.	5	7	10	14
Расход гудрона, г/мин	90	70	50	35
Расход воздуха, л/кг сырья, в т.ч.	56	61	60	86
- кислорода, л/кг сырья	12	13	12,5	18
Доля кислорода на сырье, % масс.	1,7	1,8	1,8	2,5
Материальный баланс				
Взято, % масс.				
Гудрон	98,3	98,2	98,2	97,5
Воздух, в т. ч.	6,7	7,2	7,1	10,0
Азот	5,0	5,4	5,3	7,5
Кислород	1,7	1,8	1,8	2,5
Итого:	105,0	105,4	105,3	107,5
Получено, % масс.				
Азот	5,0	5,4	5,3	7,5
Газообразные продукты	1,7	3,2	3,6	5,0
Вода	1,2	1,4	1,5	1,9
Фракция н. к. ÷ 350°C, в т. ч.	9,0	15,9	21,7	28,5
фракция н. к. ÷ 200°C	0,9	2,0	3,2	4,2
фракция 200°C–350°C	8,1	13,9	18,5	24,3
Фракция >350°C (остаток)	88,1	79,5	73,2	64,6
Итого:	106,2	105,4	105,3	107,5

Таблица 4.4.

Условия и результаты экспериментов при температуре 450°C и различном времени пребывания сырья в реакторе.

Условия проведения экспериментов				
Температура процесса, °С	450			
Время пребывания сырья в реакторе, мин.	5	7	10	14
Расход гудрона, г/мин	90	70	50	35
Расход воздуха, л/кг сырья, в т.ч.	56	50	50	50
- кислорода, л/кг сырья	12	10,5	10,5	10,5
Доля воздуха (кислорода) на сырье, % масс.	1,7	1,5	1,5	1,5
Материальный баланс				
Взято, % масс.				
Гудрон	98,3	98,5	98,5	98,5
Воздух, в т. ч.	6,7	6,0	6,0	6,0
Азот	5,0	4,5	4,5	4,5
Кислород	1,7	1,5	1,5	1,5
Итого:	105,0	104,5	104,5	104,5
Получено, % масс.				
Азот	5,0	4,5	4,5	4,5
Газообразные продукты	1,9	2,6	4,3	5,4
Вода	1,0	1,4	1,5	1,5
Фракция н. к. ÷ 350°C, в т. ч.	11,1	20,2	28,2	34,4
фракция н.к. ÷ 200°C	1,3	2,9	4,5	5,7
фракция 200°C–350°C	9,8	17,3	23,7	28,7
Фракция >350°C (остаток)	86,0	75,8	65,9	58,8
Итого:	105,0	104,5	104,5	104,5

Таблица 4.5.

Условия и результаты экспериментов при температуре 460°C и различном времени пребывания сырья в реакторе.

Условия проведения экспериментов			
Температура процесса, °С	460		
Время пребывания сырья в реакторе, мин.	7	10	14
Расход гудрона, г/мин	70	50	35
Расход воздуха, л/кг сырья, в т.ч.	50	50	50
- кислорода, л/кг сырья	10,5	10,5	10,5

Доля воздуха (кислорода) на сырье, % масс.	1,5	1,5	1,5
Материальный баланс			
Взято, % масс.			
Гудрон	98,3	98,5	98,5
Воздух, в т. ч.	6,7	6,0	6,0
Азот	5,0	4,5	4,5
Кислород	1,7	1,5	1,5
Итого:	105,0	104,5	104,5
Получено, % масс.			
Азот	5,0	4,5	4,5
Газообразные продукты	3,9	5,0	5,9
Вода	1,6	1,5	1,7
Фракция н. к. ÷ 350°C, в т. ч.	25,2	30,9	36,0
фракция н. к. ÷ 200°C	3,8	5,6	6,6
фракция 200°C – 350°C	21,4	25,3	29,4
Фракция >350°C (остаток)	69,3	62,6	56,4
Итого:	105,0	104,5	104,5

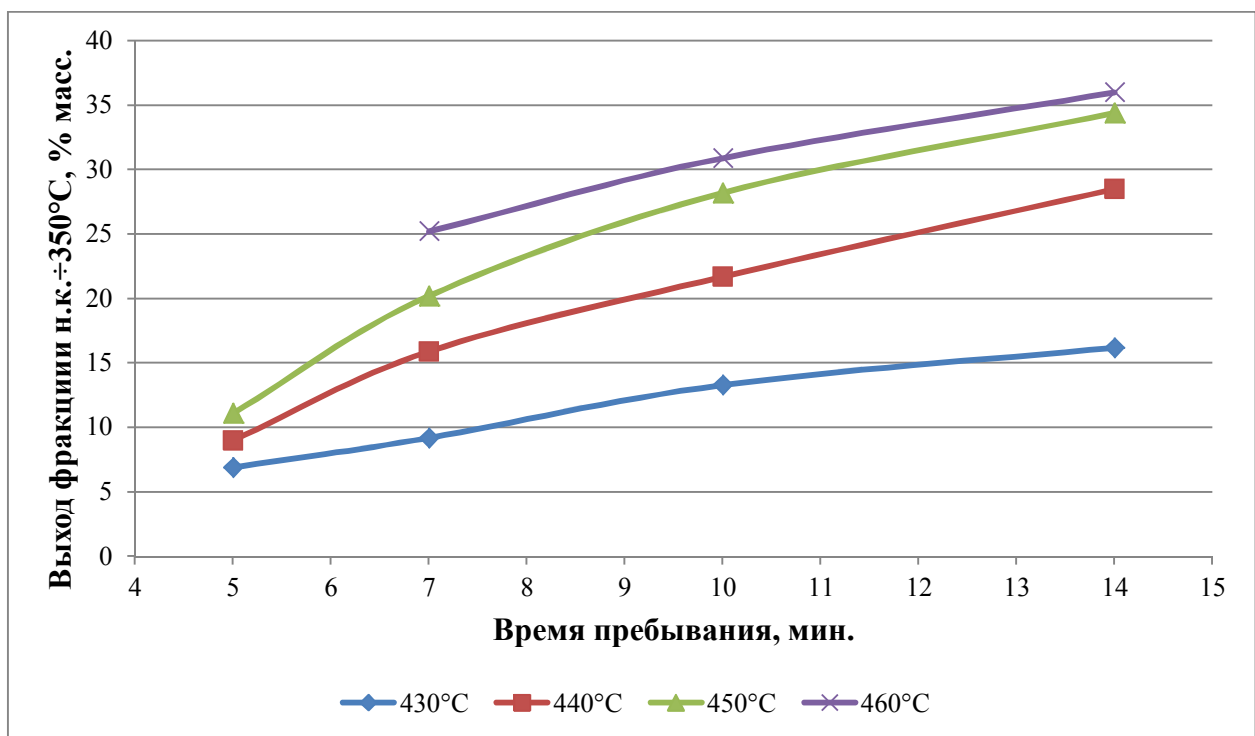


Рисунок 4.4. Зависимость выхода фракции н.к. ÷ 350°C от времени пребывания сырья в реакторе при различных температурах проведения процесса крекинга.

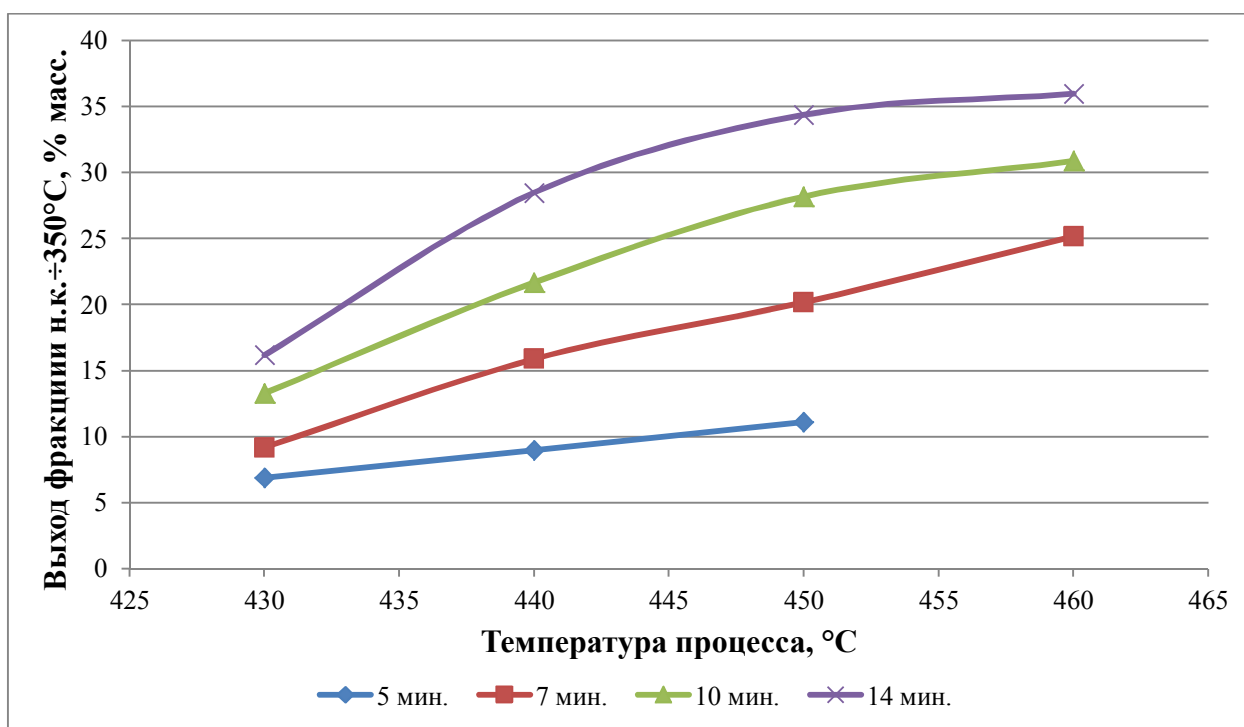


Рисунок 4.5. Зависимость выхода фракции н.к. $\pm 350^{\circ}\text{C}$ от температуры крекинга при различном времени пребывания сырья в реакторе.

Из данных, представленных на рисунке 4.4, видно, что с ростом времени пребывания сырья в реакторе выход светлых фракций увеличивается. При этом данные зависимости имеют сходный характер при различных температурах проведения процесса.

Из зависимостей, представленных на рисунке 4.5, следует, что с ростом температуры увеличивается выход светлых фракций при различном времени пребывания сырья в реакторе.

Таким образом, для достижения высоких выходов светлых фракций и производительности, процесс необходимо проводить при максимально возможных температурах, времени контакта и содержании кислорода.

Однако, как было показано ранее (см. раздел 4.1), при этом появляются проблемы, связанные с применением оставшегося после крекинга тяжелого остатка, количество которого может достигать 55-80% от взятого в переработку гудрона.

Поэтому необходимо подобрать такие условия инициированного крекинга, при которых одновременно будут достигаться приемлемый выход светлых фракций, а в качестве тяжелых остатков крекинга будут получаться продукты, которые могут быть использованы как котельное топливо, так и как дорожный битум.

4.3. Анализ полученных результатов инициированного крекинга в режиме одновременного получения светлых фракций, битума или котельного топлива

В ходе анализа, полученных ранее данных, было установлено, что при инициированном крекинге гудрона при 440°C, времени пребывания сырья 7 мин, доле кислорода 1,8% образуется тяжелый остаток (фракция >350°C), который по своим характеристикам отвечает требованиям ГОСТ на мазут М100. Получаемая при этом в количестве 13,9% абс. дизельная фракция (200–350°C) имеет высокую плотность (до 900 кг/м³), что не позволит использовать ее в качестве компонента товарного топлива.

На основании этого было принято решение воспользоваться опытом компаундирования, применявшимся при работе на периодическом реакторе (см. раздел 3.2). Так при температуре 450°C, времени пребывания сырья 10 мин, доле кислорода 1,5%, после компаундирования фракции 280–350°C и остатка инициированного крекинга удастся в остатке получить мазут М100. Условия и материальный баланс процессов совместного получения светлых фракций и тяжелого остатка (мазута М100) приведен в таблице 4.6.

Таблица 4.6.

Условия и материальный баланс процессов термоокислительного крекинга гудрона при получении светлых фракций и котельного топлива (мазута М100).

Условия проведения процесса		
Температура процесса, °С	440	450
Время пребывания сырья в реакторе, мин.	7	10
Расход гудрона, г/мин	70	50
Расход воздуха, л/кг сырья, в т.ч.	61	50

- кислорода, л/кг сырья	13	10,5
Доля кислорода на сырье, % масс.	1,8	1,5
Материальный баланс		
Взято, % масс.		
Гудрон	98,2	98,5
Воздух, в т. ч.	7,2	6,0
Азот	5,4	4,5
Кислород	1,8	1,5
Итого:	105,4	104,5
Получено, % масс.		
Азот	5,4	4,5
Газообразные продукты	3,2	4,3
Вода	1,4	1,5
Бензиновая фракция (н.к. ÷ 200°C)	2,0	4,5
Дизельная фракция	13,9 (до 350°C)	10,5 (до 280°C)
Мазут М-100	79,5 (>350°C)	79,1 (>280°C)
Итого:	105,4	104,5

Полученные остатки (фракция >350°C и фракция >280°C) были проанализированы на соответствие некоторых характеристик требованиям ГОСТ 10585-90 на нефтяные топлива (таблица 4.7).

Таблица 4.7

Физико-химические характеристики остатков иницированного крекинга

Наименование показателя	Мазут М100	Фракция >350°C	Фракция >280°C
Вязкость условная при 80°C, градусы ВУ	16	15,5	15,0
Вязкость кинематическая при 100°C, мм ² /с	50	50	48
Массовая доля механических примесей, % масс.	1,0	0,2	0,1
Массовая доля серы (для мазута вида VI), %масс.	3,0	2,95	2,55
Температура вспышки в открытом тигле, °С	110	240	155

Из полученных данных можно сделать вывод, что при инициированном крекинге можно получить до 15%абс. светлых фракций и остаток, соответствующий требованиям на мазут М100. При этом проведение процесса в более жестких условиях (температура 450°С, время пребывания 10 минут и концентрация кислорода 1,5%) позволяет получать более качественный остаточный продукт, за счет возвращения тяжелой части топливных фракций для разбавления. Таким образом, удается сохранить количественный выход на уровне 15%абс., при этом, полученные светлые фракции имеют облегченный фракционный состав.

Еще одним направлением использования остатков инициированного крекинга может быть получение дорожного битума. Это особенно важно в связи с сезонностью спроса на остаточные топлива. Требования, предъявляемые к дорожному битуму, приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8.

Характеристика дорожного битума БНД 60/90 (ГОСТ 22545-90).

Показатель	Битум марки БНД 60/90
Глубина проникания иглы, 0,1 мм:	
при 25°С	60–90
при 0°С, не менее	20
Температура размягчения по кольцу и шару, °С, не ниже	47
Растяжимость, см, не менее	
при 25°С	55
при 0°С	3.5
Температура хрупкости, °С, не выше	–15
Изменение температуры размягчения после прогрева, °С, не более	5
Индекс пенетрации	–1,0 ÷ +1,0

Для этого нами были проанализированы остатки термоокислительного крекинга гудрона полученные при времени пребывания сырья 14 минут и

различных температурах процесса на соответствие их требованиям ГОСТ на дорожный битум. Результаты такого анализа приведены в таблице 4.9.

Таблица 4.9.

Условия и материальный баланс процессов термоокислительного крекинга гудрона при получении светлых фракций и дорожного битума с результатами анализа тяжелого остатка крекинга.

Условия проведения экспериментов			
Температура процесса, °С	440	450	460
Время пребывания сырья в реакторе, мин.	14		
Расход гудрона, г/мин	35		
Расход воздуха, л/кг сырья, в т.ч.	86	50	50
- кислорода, л/кг сырья	18	10,5	10,5
Доля воздуха (кислорода) на сырье, % масс.	2,5	1,5	1,5
Материальный баланс			
Взято, % масс.			
Гудрон	97,5	98,5	98,5
Воздух, в т. ч.	10,0	6,0	6,0
Азот	7,5	4,5	4,5
Кислород	2,5	1,5	1,5
Итого:	107,5	104,5	104,5
Получено, % масс.			
Азот	7,5	4,5	4,5
Газообразные продукты	5,0	5,4	4,6
Вода	1,9	1,5	1,7
Фракция н. к. ÷ 350°С, в т. ч.	28,5	34,4	36,0
фракция н. к. ÷ 200°С	4,2	5,7	6,6
фракция 200°С–350°С	24,3	28,7	29,4
Фракция >350°С (остаток)	64,6	58,8	60,7
Итого:	107,5	104,5	104,5
Физико-химические характеристики фракции >350°С			
Глубина проникания иглы, 0,1 мм			
при 25°С	86	84	63
при 0°С, не менее	22	21	19
Температура размягчения по кольцу и шару, °С, не ниже	52	53	54
Растяжимость, см			
при 25°С	>100	>100	70
при 0°С	4,5	3,8	1,5
Температура хрупкости, °С, не выше	-16	-15	-11
Изменение температуры размягчения после прогрева, °С	5	5	8
Индекс пенетрации	0,7	0,9	0,3

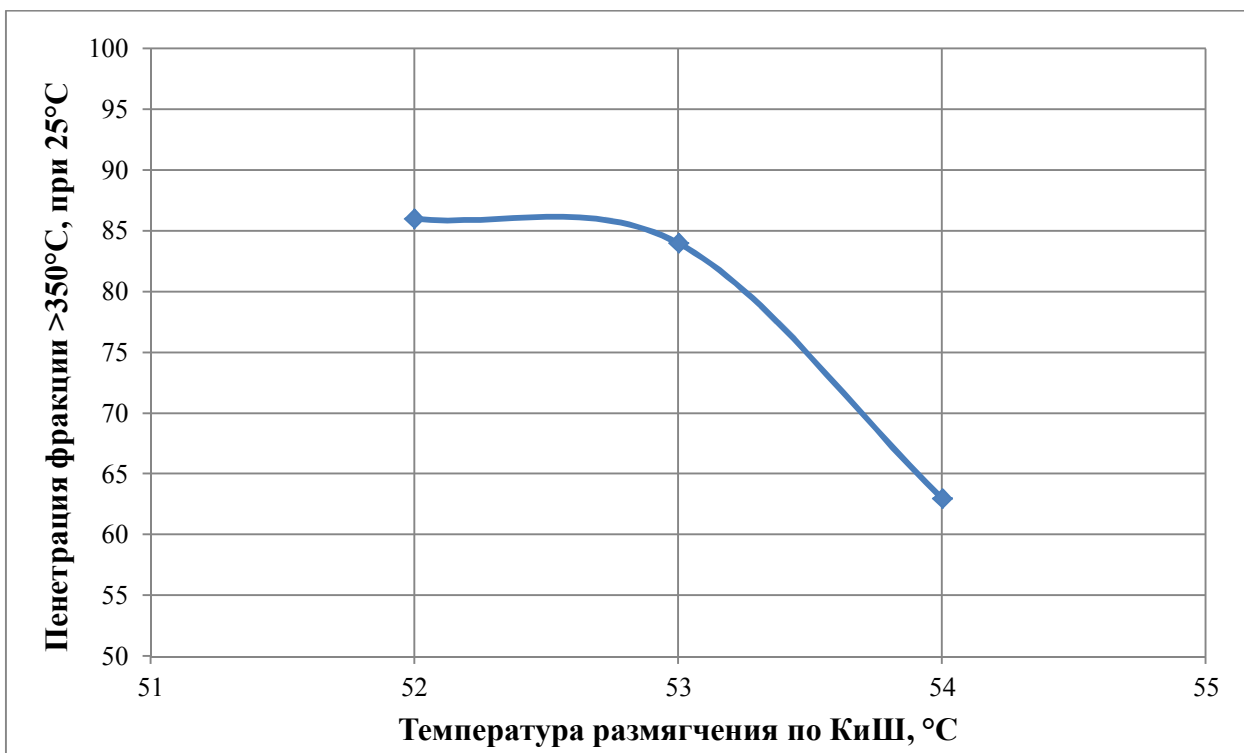


Рисунок 4.6. Зависимость пенетрации от температуры размягчения по КиШ фракции >350°С термоокислительного крекинга.

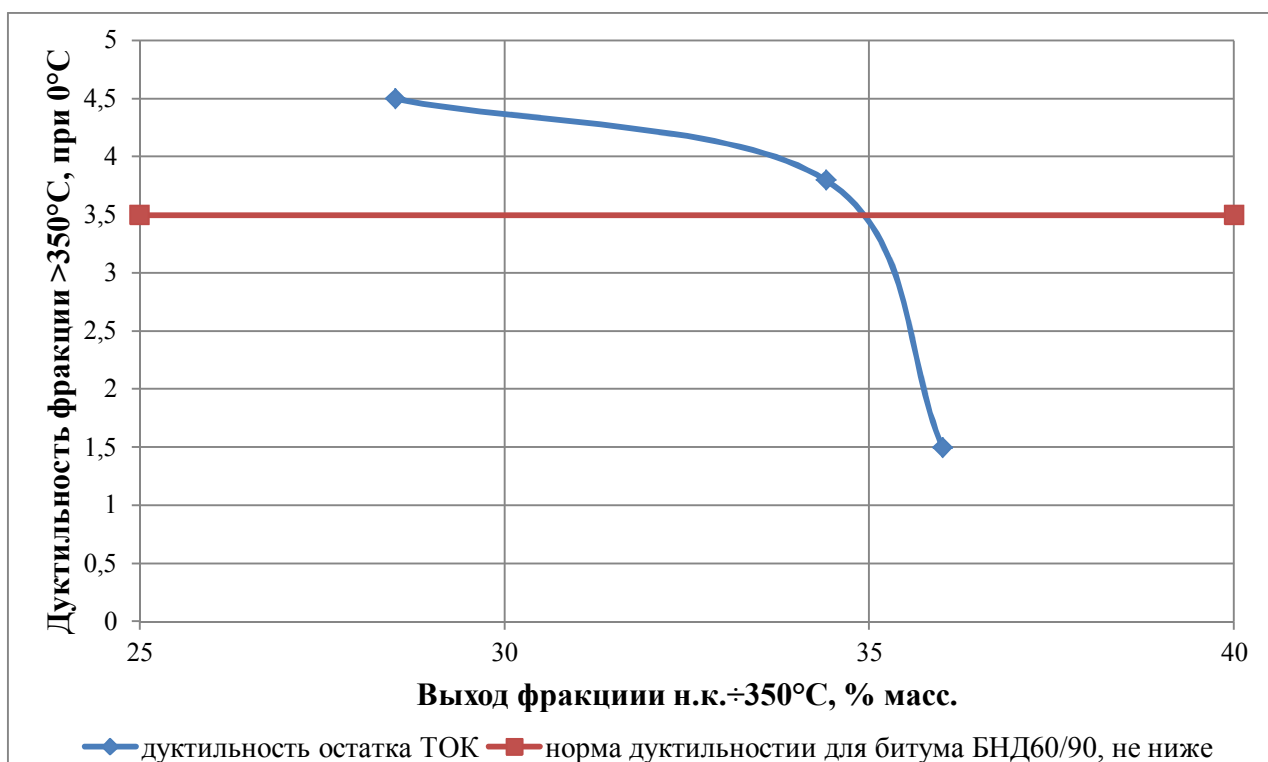


Рисунок 4.7. Зависимость дуктильности при 0°С фракции >350°С от выхода фракции н.к. ÷ 350°С термоокислительного крекинга.

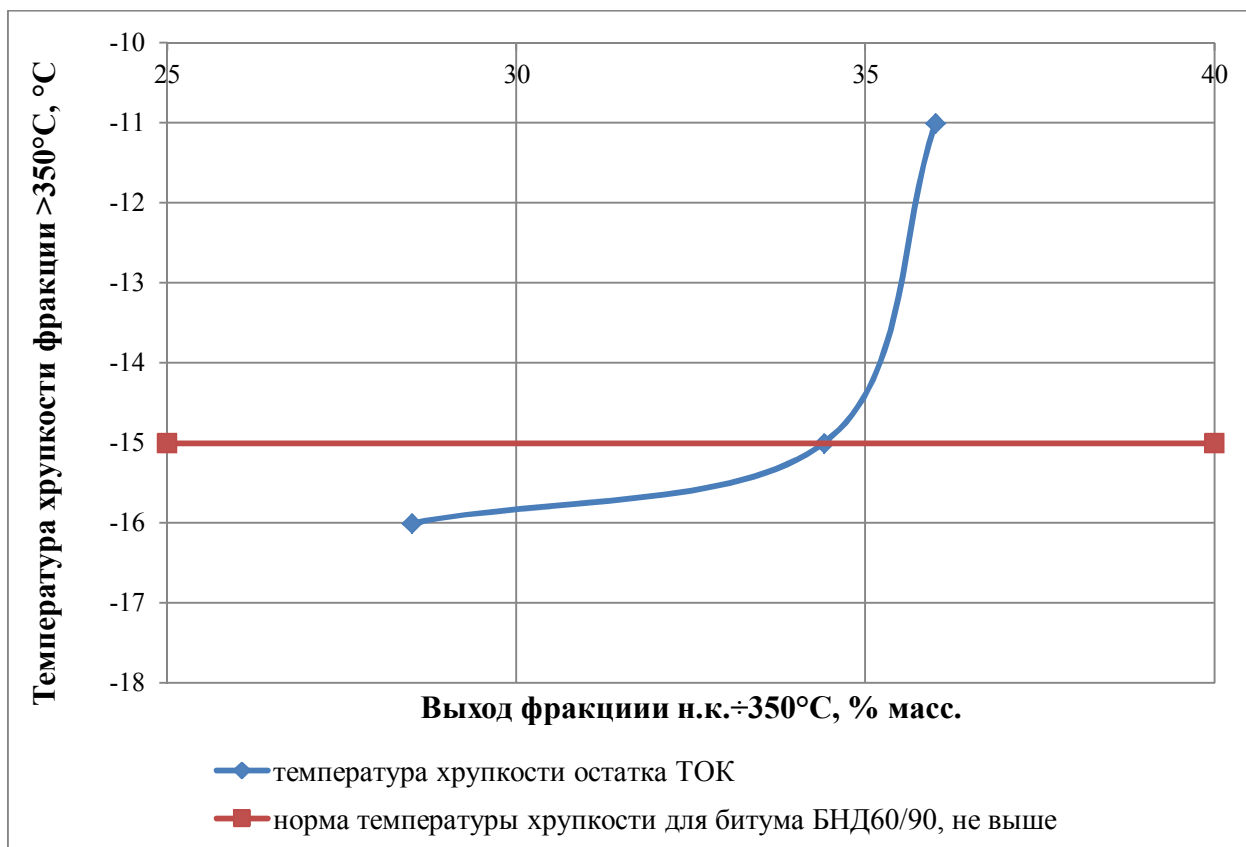


Рисунок 4.8. Зависимость температуры хрупкости фракции $>350^\circ\text{C}$ от выхода фракции н.к. $\div 350^\circ\text{C}$ термоокислительного крекинга.

Представленные в таблице 4.9 результаты анализа и зависимости (рисунок 4.6-4.8) свидетельствуют о том, что повышение температуры негативно сказывается на качестве получаемого остатка, для использования его как дорожного битума. Так при увеличении температуры процесса выше 450°C происходит значительное снижение пенетрации с 84 до 63 пунктов. Низкотемпературные характеристики битума - дуктильность при 0°C и температура хрупкости падают до значений ниже допустимых для дорожного битума БНД 60/90. Также, после исследования по ускоренному старению, на 8°C понижается температура размягчения, что негативно скажется на дорожном покрытии в ходе эксплуатации.

Таким образом, получить дорожный битум марки БНД 60/90 инициированным крекингом гудрона, возможно при температуре 450°C , времени пребывания 14 минут и концентрации кислорода 1,5%. При этом выход фракции $<350^\circ\text{C}$ достигает 35% масс.

Для исследования фракционного состава продукта инициированного крекинга гудрона, а, также для анализа физико-химических характеристик отдельных фракций в условиях эксперимента по получению дорожного битума проводился пробег на проточной установке. Полученные светлые фракции (температура кипения $<350^{\circ}\text{C}$), после осушения, были смешаны с остатком (фракция $>350^{\circ}\text{C}$) и подвергнуты разделению на фракции н.к.÷ 80°C , $80\text{--}180^{\circ}\text{C}$, $180\text{--}350^{\circ}\text{C}$ на аппарате АРН-2 (по ГОСТ 11011-85). Результаты фракционирования продукта термоокислительного крекинга на аппарате АРН2 представлены в таблице 4.10 и на рисунке 4.9.

Таблица 4.10.

Результаты фракционирования светлых фракций инициированного крекинга, полученных в режиме одновременного получения битума.

Наименование фракции, °С	Выход, % масс.	
	отдельных фракций	суммарный
н.к.÷80	1,4	1,4
80–180	3,9	5,3
180–200	0,8	6,0
200–220	1,9	7,9
220–250	3,6	11,6
250–265	2,9	14,4
265–280	2,6	17,0
280–300	3,5	20,5
300–330	5,6	26,1
330–350	7,6	33,7
Остаток $>350^{\circ}\text{C}$	61,4	97,1
Потери	2,9	100,0

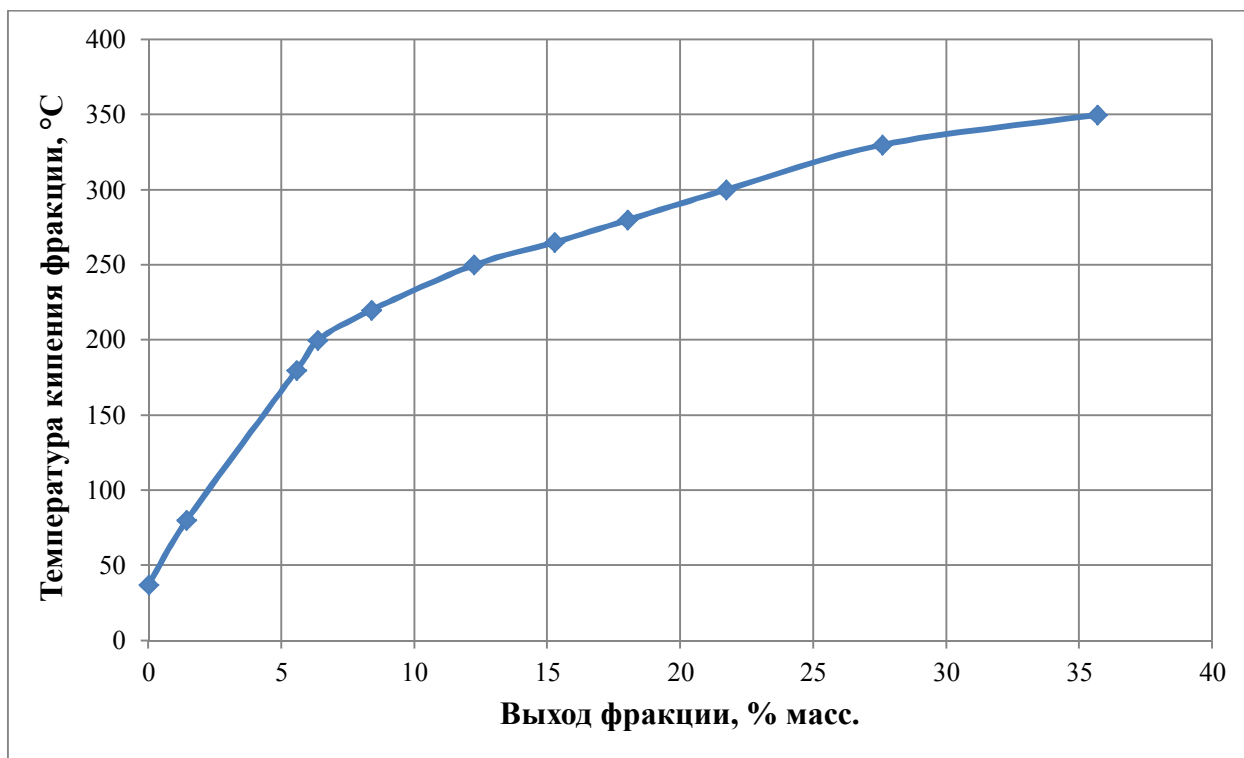


Рисунок 4.9. Кривая фракционного состава светлых фракций инициированного крекинга гудрона.

Полученные при разделении фракции н.к. ÷ 80°C, 80–180°C, 180–350°C были исследованы по основным физико-химическим параметрам:

1. Разгонка по Энглеру (ГОСТ 2177-99).
2. Содержания серы.
3. Плотность фракции
4. Структурно-групповой состав
5. Йодное число

Анализ фракции н.к. ÷ 80°C инициированного крекинга гудрона.

Таблица 4.11.

Результат разгонки фракции н.к. ÷ 80°C инициированного крекинга.

Температура начала кипения, °С	44
5% отгона получено при температуре, °С	60
10% отгона получено при температуре, °С	68
20% отгона получено при температуре, °С	74
30% отгона получено при температуре, °С	79
40% отгона получено при температуре, °С	83
50% отгона получено при температуре, °С	88

60% отгона получено при температуре, °С	94
70% отгона получено при температуре, °С	99
80% отгона получено при температуре, °С	109
90% отгона получено при температуре, °С	118
95% отгона получено при температуре, °С	123
Температура конца кипения, °С	125
Получено отгона, % об.	95,8
Остаток в колбе, % об.	2,5
Потери при перегонке % об.	1,7

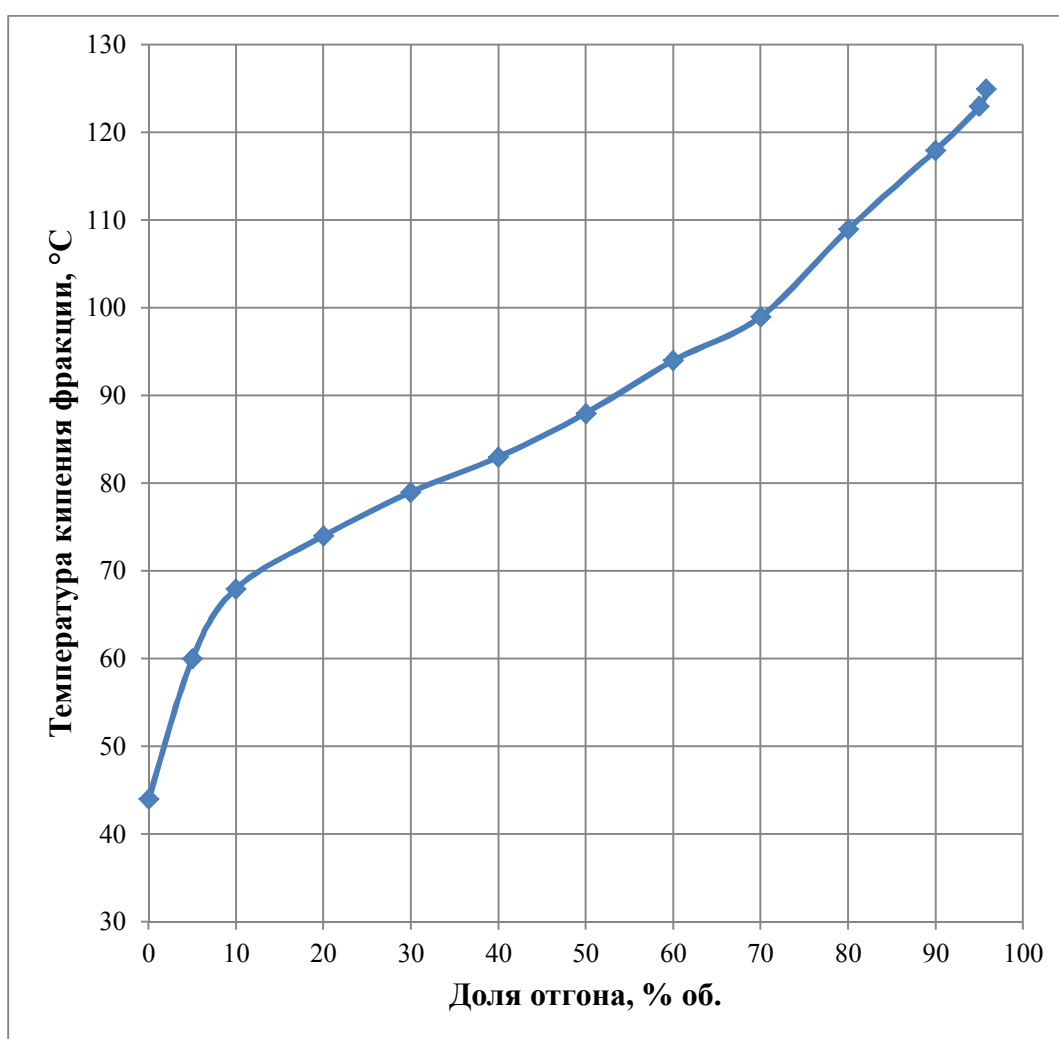


Рисунок 4.10. Кривая разгонки фракции н.к. ÷ 80°C инициированного крекинга гудрона.

Физико-химические свойства фракции н.к.÷80°C, получаемой в процессе иницированного крекинга гудрона, приведены в таблице 4.12.

Таблица 4.12.

Физико-химические свойства фракции н.к.÷80°C иницированного крекинга гудрона.

Групповой состав, %масс.	
Олефины	15,80
Парафины, в том числе:	82,18
Линейные парафины	74,66
Изопарафины	5,50
Циклопарафины	2,02
Ароматические углеводороды	-
Плотность при 20 ⁰ С, кг/м ³	720
Содержание серы, % масс.	0,37
Йодное число, г I ₂ /100 г продукта	86

Анализ фракции 80–180°C иницированного крекинга гудрона.

Таблица 4.13.

Результат разгонки фракции 80–180°C иницированного крекинга.

Температура начала кипения, °С	110
5% отгона получено при температуре, °С	125
10% отгона получено при температуре, °С	130
20% отгона получено при температуре, °С	136
30% отгона получено при температуре, °С	141
40% отгона получено при температуре, °С	146
50% отгона получено при температуре, °С	152
60% отгона получено при температуре, °С	158
70% отгона получено при температуре, °С	166
80% отгона получено при температуре, °С	176
90% отгона получено при температуре, °С	187
95% отгона получено при температуре, °С	202
Температура конца кипения, °С	205
Получено отгона, % об.	96,3
Остаток в колбе, % об.	2,3
Потери при перегонке, % об.	1,4

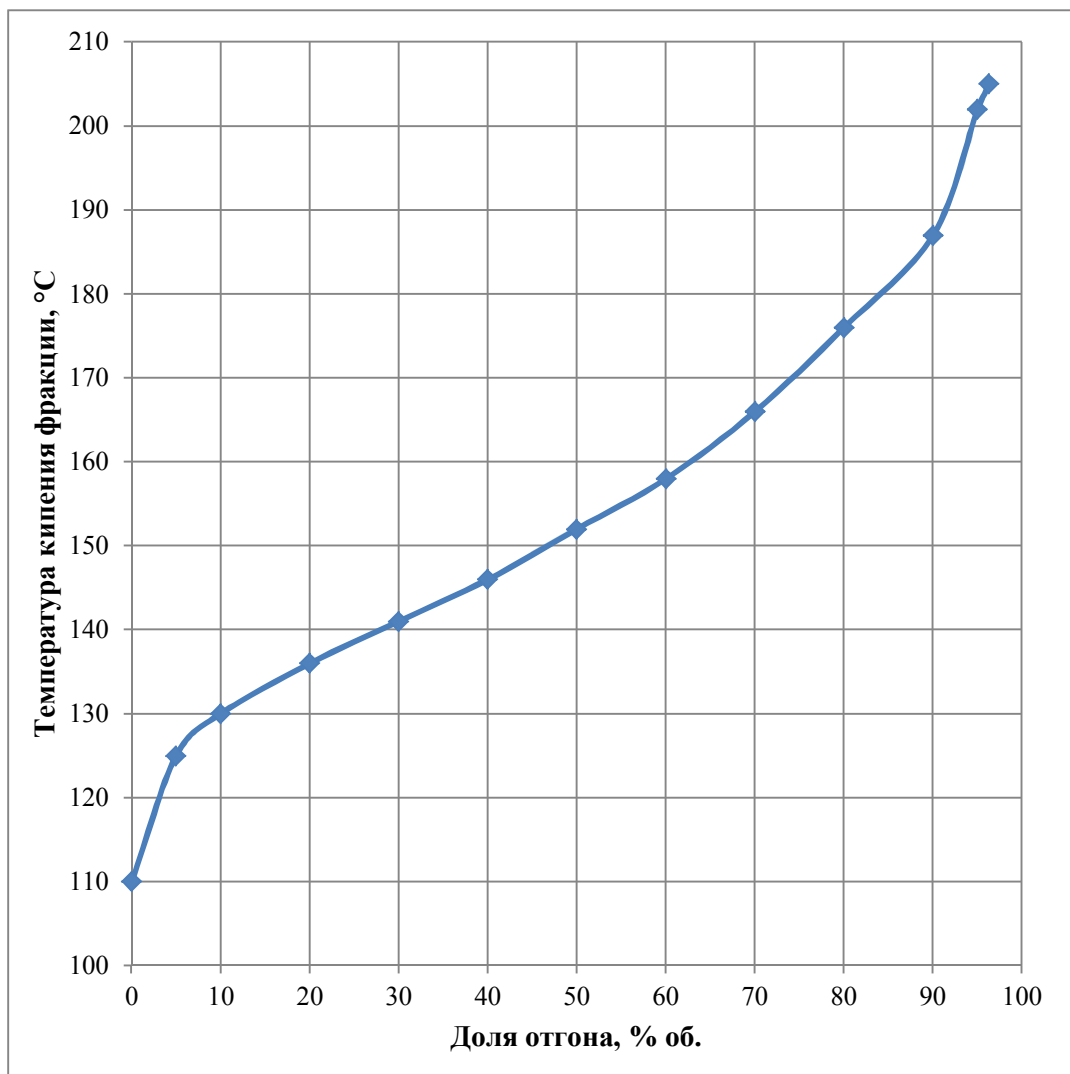


Рисунок 4.11. Кривая разгонки фракции 80–180°C инициированного крекинга гудрона.

Физико-химические свойства фракции 80–180°C, получаемой в процессе инициированного крекинга гудрона, приведены в таблице 4.14.

Таблица 4.14.

Физико-химические свойства фракции 80–180°C инициированного крекинга гудрона.

Групповой состав, %масс.	
Олефины	34,62
Парафины, в том числе:	59,76
Линейные парафины	42,07
Изопарафины	15,53
Циклопарафины	2,15
Ароматические углеводороды	5,62

Плотность при 20 ⁰ С, кг/м ³	770
Содержание серы, % масс.	1,0
Йодное число, г I ₂ /100 г продукта	78,6

Анализ фракции 180–350°С инициированного крекинга гудрона.

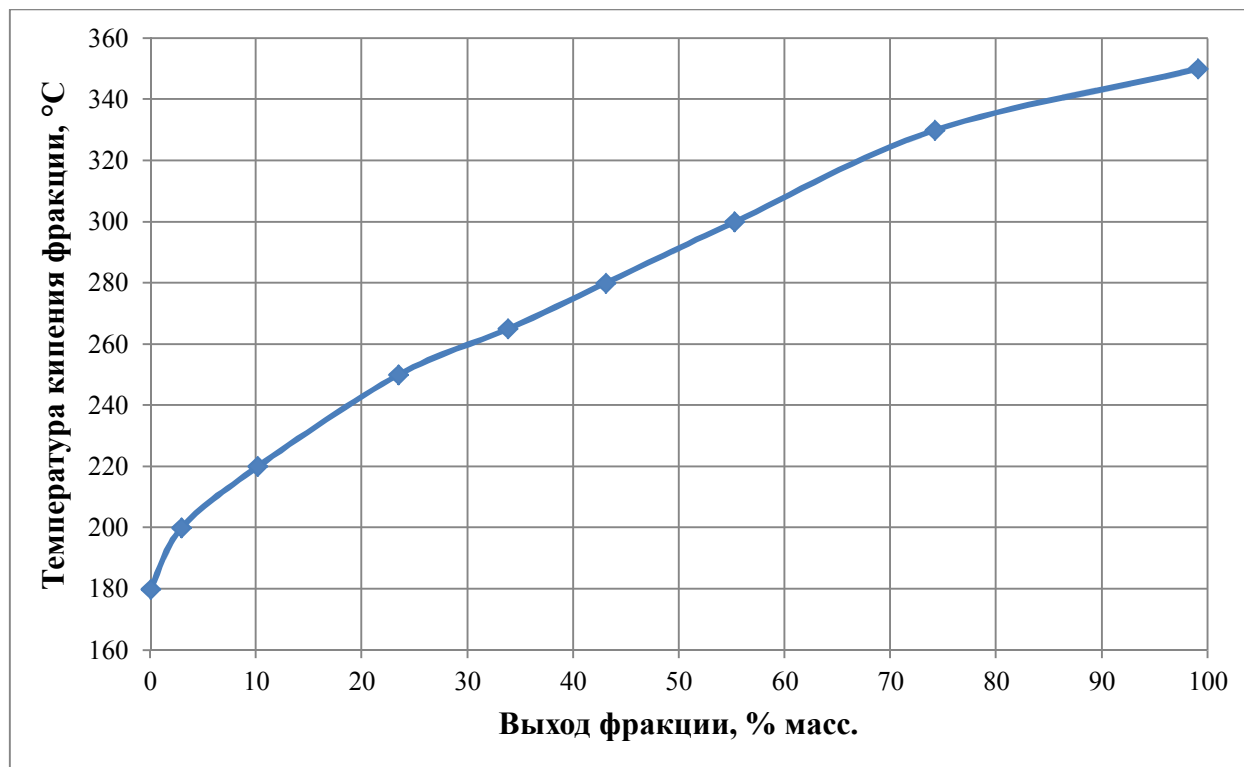


Рисунок 4.12. Кривая фракционного состава фракции 180–350°С.

Физико-химические свойства фракции 180-350°С, получаемой в процессе инициированного крекинга гудрона, приведены в таблице 4.15.

Таблица 4.15.

Физико-химические свойства фракции 180–350°С инициированного крекинга гудрона.

Групповой состав, %масс.	
Олефины	28,62
Парафины, в том числе:	59,13
Линейные парафины	48,66
Изопарафины	6,68
Циклопарафины	3,79
Ароматические углеводороды	8,77
Плотность при 20 ⁰ С, кг/м ³	900
Содержание серы, % масс.	2,2
Йодное число, г I ₂ /100 г продукта	49,2

Полученные дистиллятные фракции характеризуются высоким содержанием серы и непредельных углеводородов и требуют гидроочистки. Также, фракции н.к.÷80°C и 80–180°C содержат достаточно большое количество линейных парафинов, что негативно сказывается на их октановом числе, поэтому эти фракции должны быть вовлечены в процессы изомеризации и риформинга.

Полученный остаток (фракция >350°C), соответствует требованиям ГОСТ 22545-90 на дорожный битум марки БНД 60/90

Таблица 4.16.

Физико-химические свойства фракции >350°C.

Показатели	Фракция > 350°C инициированного крекинга гудрона	Битум марки БНД 60/90
Глубина проникания иглы, 0,1 мм:		
при 25°C	85	60–90
при 0°C, не менее	22	20
Температура размягчения по кольцу и шару, °C, не ниже	52	47
Растяжимость, см, не менее		
при 25°C	>100	55
при 0°C	4,0	3.5
Температура хрупкости, °C, не выше	–16	–15
Изменение температуры размягчения после прогрева, °C, не более	5	5
Индекс пенетрации	+0,7	–1,0 ÷ +1,0

Таким образом, при инициированном крекинге гудрона, в условиях максимального выхода светлых фракций удастся получить, варьируя условия процесса, как котельное топливо (мазут М100), так и дорожный битум марки БНД 60/90.

Выводы

По результатам исследования инициированного крекинга гудрона в непрерывных условиях можно сделать следующие выводы:

1. Установлена оптимальная концентрация кислорода воздуха, которая составляет 1,5-2,0% масс.
2. Установлены оптимальные условия получения топочного мазута марки М100 в непрерывных условиях. Температура процесса 450°С, время пребывания 10 минут и концентрации кислорода 1,5-2,0%. При этом выход фракции <280°С составляет 15%абс.
3. Установлены оптимальные условия получения дорожного битума марки БНД 60/90 в непрерывных условиях. Температура процесса 450°С, время пребывания 14 минут и концентрации кислорода 1,5-2,0%. При этом выход фракции <350°С составляет 35%абс.
4. Анализ фракций н.к. ÷80°С, 80–180°С, 180–350°С показал, что они, с учетом своих характеристик, могут быть вовлечены в дальнейшую переработку по стандартным технологическим цепочкам нефтеперерабатывающего завода с целью получения товарных продуктов (бензина и дизеля).
5. Исследования свойств остатков инициированного крекинга (фракция >350°С) показало, что они могут использоваться как дорожный битум марки БНД 60/90 и топочный мазут марки М-100

ГЛАВА 5. Преимущества технологии инициированного крекинга

5.1 Сравнение технологий инициированного крекинга и висбрекинга

Объектом сравнения с инициированным кислородом воздуха крекингом гудрона был выбран процесс висбрекинга [7], по следующим причинам:

1. Схожая технологическая схема и условия проведения процесса
2. Сходные по свойствам продукты, получаемые при переработке сырья

При рассмотрении технологической схемы (рисунок 5.1) процессов, видно, что основные тепловые затраты распределяются между двумя узлами установки: сырьевой печью и реакционной камерой.

Производительность установки принимаем 100 тыс. тонн в год. Часовая производительность установки рассчитывалась исходя из годового времени работы 8000 часов. Материальные балансы процессов инициированного крекинга с получением котельного топлива и дорожного битума, а также висбрекинга представлены в таблице 5.1.

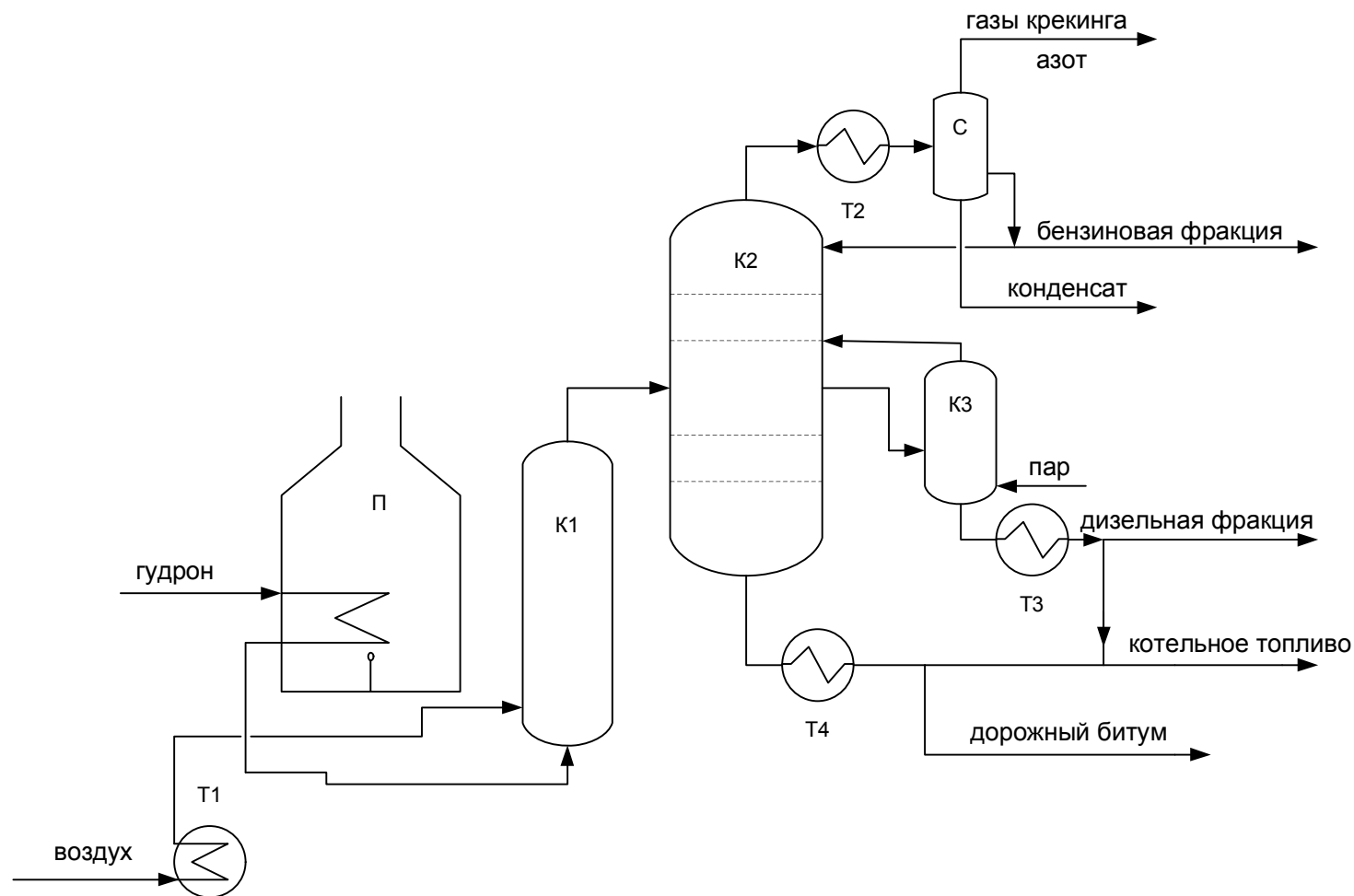


Рисунок 5.1. Технологическая схема процесса инициированного крекинга.

П - печь нагрева сырья, К1 – реакционная камера процесса крекинга, К2 – ректификационная колонна, К3 – отпарная колонна, С – сепаратор, Т1-4 - теплообменники

Таблица 5.1.

Материальный баланс процессов висбрекинга и инициированного крекинга при производстве котельного топлива и дорожного битума.

Сырье и продукты	Висбрекинг		Инициированный крекинг			
			Получение котельного топлива		Получение дорожного битума	
Взято	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч
Гудрон	100,0	12500	98,5	12500	98,5	12500
Воздух, в т. ч.	-	-	6,0	761	6,0	761
Азот	-	-	4,5	190	4,5	190
Кислород	-	-	1,5	571	1,5	571
Итого:	100,0	12500	104,5	13261	104,5	13261
Получено	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч
Азот	-	-	4,5	571	4,5	571
Газообразные продукты	2,5	312	4,3	546	5,4	685
Вода	-	-	1,5	190	1,5	190
Фракция н.к. ÷ 200°C	5,5	688	4,5	571	5,7	723
Фракция 200°C – 350°C	12	1500	23,7	3008	28,7	3642
Фракция >350°C (остаток)	80	10000	66,0	8376	58,7	7449
Итого:	100,0	12500	104,5	13261	104,5	13261

Так как производительность по сырью и температура процесса установки инициированного крекинга и висбрекинга одинакова, то затраты топлива на нагрев сырья в печи будут сходными. В реакторе, при подаче воздуха, происходят экзотермические реакции частичного окисления сырья, поэтому энергетический баланс будет рассмотрен отдельно.

Определяем тепловой баланс реактора инициированного крекинга по формуле:

$$Q_{\text{приход}} = Q_{\text{расход}}, \text{ где } Q_{\text{приход}} \text{ и } Q_{\text{расход}} - \text{ тепло подводимое в реактор и}$$

отводимое из него;

$Q_{\text{приход}}$ складывается из тепла подводимого с сырьем и нагретым воздухом, а также из тепла, выделяющегося при окислении кислородом воздуха: $Q_{\text{приход}} = Q_{\text{сырья}} + Q_{\text{воздуха}} + Q_{\text{реакции окисления}}$

$Q_{\text{расход}}$ складывается из тепла, отводимого с потоками продуктов крекинга (газа, воды, фракций н.к.÷200°C, 200°C–350°C, >350°C), азота, потерь в окружающую среду и тепла, потребляющегося по реакциям крекинга: $Q_{\text{расход}} = Q_{\text{азота}} + Q_{\text{газа}} + Q_{\text{фракции н.к.÷200}} + Q_{\text{фракции 200-350}} + Q_{\text{фракции >350}} + Q_{\text{реакции крекинга}} + Q_{\text{воды}} + Q_{\text{потерь}}$

Тепло, подводимое и отводимое сырьем и продуктами, рассчитываем по формуле:

$Q = G \cdot I$, где G и I массовые потоки и энтальпии сырья и продуктов крекинга.

Энтальпии паров нефтепродуктов находим по формуле Б.П. Воинова:

$$I^n = 4,187 \cdot ((50,2 + 0,109 \cdot T + 0,00014 \cdot T^2)(4 - \rho_{15}^{15}) - 73,8)$$

Энтальпии жидкой части нефтепродуктов находим по формуле Крэга:

$$I^{\text{ж}} = \frac{4,187}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}} \cdot (0,403 \cdot T + 0,000405 \cdot T^2), \text{ где } \rho_{15}^{15} - \text{относительная плотность}$$

потока при 15°C; T – температура процесса ($T=450^\circ\text{C}$)

Энтальпии воздуха, азота, газообразных продуктов и водяного пара рассчитываем по формуле:

$I = C_p \cdot T$, где C_p – теплоемкость, кДж/кг*°C, T – температура процесса, ($T=450^\circ\text{C}$).

Данные по энтальпиям потоком представлены в таблице 5.2

Таблица 5.2.

Энтальпии сырья и продуктов реакции при температуре 450°C.

Наименование потока	$I, \Delta H, \text{кДж/кг}$
Гудрон	1119,6
Воздух	490,2
Азот	497,8
Газообразные продукты	942,8

Вода	961,6
Фракция н.к. – 200°С	1416,7
Фракция 200°С – 350°С	1341,9
Фракция >350°С (остаток)	1102,7

Тепло, выделяющееся при частичном окислении сырья кислородом воздуха, рассчитываем по формуле:

$$Q_{\text{реакции окисления}} = \Delta H_{\text{реакции окисления}} * G_{\text{сырья}}$$

$\Delta H_{\text{реакции окисления}}$ принимаем равным 150 кДж/моль O_2 [107, 108].

Тепло, поглощающееся при крекинге сырья, рассчитываем по формуле:

$$Q_{\text{реакции крекинга}} = \Delta H_{\text{реакции крекинга}} * G_{\text{сырья}}$$

$\Delta H_{\text{реакции крекинга}}$ принимаем равным 230 кДж/кг [7, 109, 110].

Так как в ходе инициированного крекинга выход фракция 200–350°С увеличивается в 2 раза, необходимо рассчитать дополнительные затраты тепла на образование этого продукта:

$$Q_{\text{реакции инниц. крекинга}} = \Delta H_{\text{реакции обр. фр. 200–350°С}} * G_{\text{фр. 200–350°С}}$$

При этом необходимо отметить, что расчет дополнительного количества тепла будет производиться исходя из превышения образующегося продукта инициированного крекинга (фракции 200–350°С), по сравнению с висбрекингом.

$\Delta H_{\text{реакции крекинга}}$ принимаем равным 300 кДж/кг фр. 200–350°С [7].

Таблица 5.3.

Тепловой баланс висбрекинга и инициированного крекинга при температуре процесса 450°С.

Наименование теплового потока	Висбрекинг	Инициированный крекинг	
		Получение котельного топлива	Получение дорожного битума
Приход тепла, кВт			
Гудрон	3887,6	3887,6	3887,6
Воздух	-	103,7	103,7
Реакция окисления	-	247,9	247,9

Итого:	3887,6	4239,1	4239,1
Расход тепла, кВт			
Азот	-	79,0	77,8
Газообразные продукты	81,8	142,9	179,5
Вода	-	50,8	50,8
Фракция н.к. – 200°С	270,6	224,7	284,7
Фракция 200°С – 350°С	559,1	1121,1	1357,6
Фракция >350°С (остаток)	3063,1	2565,5	2281,7
Реакция крекинга	798,6	924,2 (в т.ч. 125,6*)	977,1 (в т.ч. 178,5*)
Потери тепла в реакторе (5% от прихода тепла)	194,4	212,0	212,0
Итого:	4967,6	5320,2	5421,1
Разница между расходом и приходом тепла, кВт	1080,0	1081,1	1182,0

* - дополнительное тепло на реакцию крекинга, за счет образования дополнительного, по сравнению с висбрекингом, количества фракции 200–350°С

Из представленной таблицы видно, что добавление воздуха в реактор крекинга позволяет не только увеличить выход светлых фракций, но и за счет частичного окисления сырья компенсировать определенную долю тепла, расходующуюся на реакцию термического крекинга.

5.2 Экономические преимущества инициированного крекинга

Если рассмотреть технологическую схему процесса инициированного крекинга, то можно отметить, что она не имеет существенных различий со схемой висбрекинга с выносной реакционной камерой. Дополнительные затраты на строительство установки инициированного крекинга будут связаны с организацией узла подготовки воздуха для подачи в реактор и изменениями в ректификационной колонне, связанные с перераспределением материальных потоков после крекинга. Эти затраты, по нашим оценкам, не будут превышать 15% от общих капитальных затрат на строительство установки висбрекинга, и при оценке экономической эффективности ими можно пренебречь.

Поэтому экономические показатели оценивались исходя из увеличения выручки, за счет роста выхода более ценных продуктов крекинга (бензиновой и дизельной фракций). Для расчета выручки на установке мощностью 100 тыс. тонн в год принимаем следующую стоимость продуктов крекинга (таблица 5.4)

Таблица 5.4.

Стоимость продуктов термического и иницированного крекинга.

Наименование продукта	Стоимость, тыс. руб.
Бензиновая фракция	15
Дизельная фракция	15
Котельное топливо	10
Битум дорожный	10

Цена на дорожный битум и котельное топливо приняты, исходя из их стоимости в летний и зимний период, (при максимальном спросе) соответственно. Стоимость бензиновой и дизельной фракций принята, исходя из того, что потенциально эти фракции могут быть доработаны до более ценных продуктов.

Материальный баланс висбрекинга и иницированного крекинга при получении котельного топлива и дорожного битума представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5.

Материальный баланс процессов висбрекинга и иницированного крекинга при производстве котельного топлива и дорожного битума.

Сырье и продукты	Висбрекинг	Иницированный крекинг	
		Получение котельного топлива	Получение дорожного битума
Взято % масс.			
Гудрон	100,0	98,5	98,5
Воздух, в т. ч.	-	6,0	6,0
Азот	-	4,5	4,5

Кислород	-	1,5	1,5
Итого:	100,0	104,5	104,5
Получено % масс.			
Азот	-	4,5	4,5
Газообразные продукты	2,5	4,3	5,4
Вода	-	1,5	1,5
Бензиновая фракция	4,5	4,5	5,7
Дизельная фракция	-	10,5	28,7
Котельное топливо	93	79,1	-
Дорожный битум	-	-	58,7
Итого:	100,0	104,5	104,5

Расчет выручки процессов висбрекинга и инициированного крекинга при получении котельного топлива или дорожного битума представлен в таблице 5.6.

Таблица 5.6.

Выручка из расчета стоимости продуктов процессов висбрекинга и инициированного крекинга при производстве котельного топлива и дорожного битума. При переработке 100 тыс. тонн гудрона в год.

Наименование продукта	Висбрекинг	Инициированный крекинг	
		Получение котельного топлива	Получение дорожного битума
Выручка, млн. руб.			
Бензиновая фракция	82,56	68,52	86,76
Дизельная фракция	-	159,96	437,04
Котельное топливо	920	840	-
Дорожный битум	-	-	595,92
Итого:	1002,56	1068,48	1119,72
Прирост выручки относительно висбрекинга	-	65,92	117,16

Таким образом, при переработке 100 тыс. тонн гудрона в год методом инициированного крекинга выручка увеличивается на 65 млн. рублей (с

получением мазута М100) и на 117 млн. рублей (с получением дорожного битума БНД 60/90) по отношению к процессу висбрекинга той же мощности.

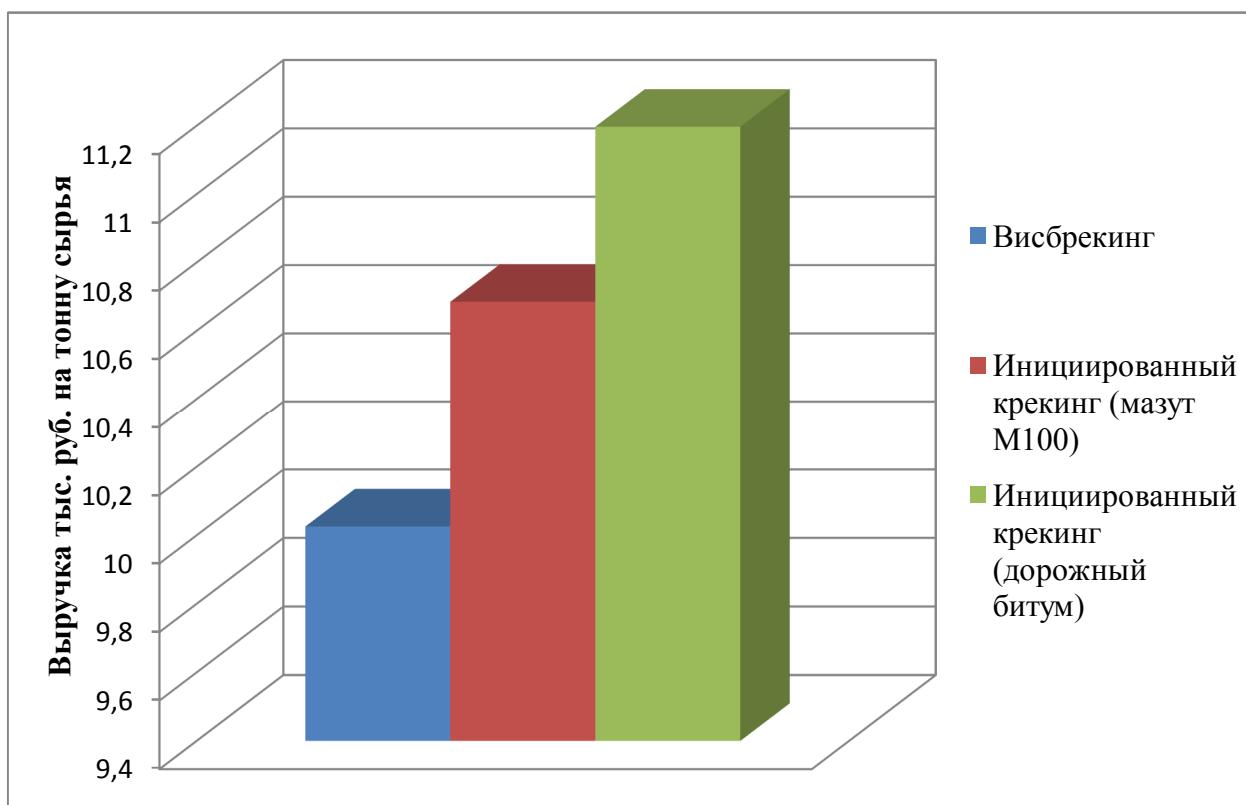


Рисунок 5.2. Удельная выручка (тыс. рублей) на тонну сырья.

Как видно из рисунка 5.2, выручка на тонну сырья увеличивается при переработке гудрона методом инициированного крекинга на 7% при получении котельного топлива и на 12% при получении дорожного битума, по сравнению с висбрекингом.

Выводы и результаты:

1. Разработаны основы новой технологии переработки гудрона в моторные фракции и дорожный битум марки БНД60/90 или топочный мазут марки М100 – инициированный кислородом воздуха термический крекинг.
2. Создана стендовая установка непрерывного действия мощностью от 2 до 6 л/ч по сырью для исследования процессов инициированного крекинга тяжелых нефтяных остатков.
3. Определены оптимальные условия инициированного крекинга при одновременном получении моторных фракций и дорожного битума марки БНД60/90 или топочного мазута марки М100 в непрерывной установке.
4. Предложена принципиальная технологическая схема промышленной установки инициированного кислородом воздуха крекинга гудрона.
5. Дана оценка экономического эффекта от внедрения инициированного крекинга гудрона в промышленность на примере установки мощностью 100 тыс. тонн в год по сырью.

Список литературы:

1. Новак А.В. Итоги работы ТЭК России в 2014 году. Задачи на среднесрочную перспективу. 13 марта 2015г. Презентация министра энергетики РФ. // Сайт Министерства энергетики РФ: URL: <http://minenergo.gov.ru/upload/iblock/a82/a820d36de278e95d2c2514d3d5ae46a7.pdf> (13.03.2015)
2. Капустин В.Н. О деятельности технологической платформы и создании Некоммерческого партнерства в рамках ТП "Глубокая переработка углеводородных ресурсов". Конференция Технологической платформы, доклад // Сайт Технологической платформы «Глубокая переработка углеводородных ресурсов»: URL: http://techplatforma.ru/images/docs/Капустин_ТП_23052012.pdf
3. Refining Processes // Hydrocarbon Processing, 2004, Сайт: Analytical Instrumentation & Maintenance Systems, URL: http://www.aimsgt.com/technicalpapers/RefiningProcesses_2004.pdf
4. Refining Processes // Hydrocarbon Processing, 2008, Сайт: Hydrocarbon Processing, URL: http://www.hydrocarbonprocessing.com/handbooks/Refining_Process_HB.pdf.
5. Гидрокрекинг на НПЗ в Бургасе обойдется "ЛУКОЙЛу" в \$1,1 млрд., Сайт: Новости и обзоры нефтегазохимической отрасли RCC.ru, URL: <http://rcc.ru/article/gidrokreking-na-npz-v-burgase-oboedetsya-quot-lukoilyuquot-v-1-1-mlrd-5441#>.
6. Анализ рынка мазута в России, Сайт: Исследования рынка rbc.ru, URL: http://marketing.rbc.ru/download/research/demofile_562949983365502.
7. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. //Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. – Москва: Техника. – 2001. – 384с.
8. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. Ч.2. – Деструктивные процессы. – М.: КолосС, 2007 год – 334с.

9. Райс Ф.О., Райс К.К. Свободные алифатические радикалы. – Л.: ОНТИ, 1937. – 201с.
10. Радченко В.К. Энергозатраты в нефтепереработке.//Экономика и управление нефтеперерабатывающей промышленностью – 1995. – № 9. – с. 7-11.
11. Туманян Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. – М.: Техника, ООО «Тумма Групп», 2000. – 336с.
12. Шухов В.Г. Избранные труды. Нефтепереработка. Теплотехника., под ред. А.Е. Шейндлина, М.: Наук. – 1982. – 104с.
13. Кузнецов П.Б. Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность. – М.: Наука, 1986. – 348с.
14. Капустин В.М., Кекус С., Бертолусини Р. Нефтеперерабатывающая промышленность США и бывшего СССР. – М.Химия. – 1995. – 300с.
15. Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность зарубежных стран. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1978
16. Валявин Г. Г. Производство, прокалка и направления использования нефтяного кокса Материалы совещания Омск, 26—27 января, 1999. с. 18
17. Везиров Р.Р., Обухова С.А., Теляшев Э.Г. Новая жизнь термических процессов // Химия и технология топлив и масел. – 2006. – №2. – с. 5-9.
18. Варфоломеев Д. Ф., Фрязинов В. В., Валявин Г. Г. Висбрекинг нефтяных остатков. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1982. – 52с.
19. Магарил Р.З.//Теоретические основы химических процессов переработки нефти. – М.:Химия. – 1985. – 280С.
20. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Ч.2. – М.:Химия – 1980. –328С.
21. Сюняев З.И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса. М.: Химия, 1973
22. Грузе В.А., Стивенс Д.Р. Технология переработки нефти. – Л: Химия – 1964.

23. Кондратьев В.Н. Свободные радикалы – активные формы вещества. –М.: Изд. АН СССР. – 1960 год – 201с.
24. Семенов И.И. О некоторых проблемах химической кинетики. М.: Изд. АН СССР, 1958.
25. Костромина Т.С., и др. Катализаторы крекинга остаточного нефтяного сырья. – М: ЦНИИТЭНефтехим., 1991. – 47с.
26. Mccaffrey D.S., Hammond D.G., Patel V.R. Fluidised bed coking – utilising bottom of the barrel // Petroleum Technology Quarterly, 1998. – v.3. – №3. – pp.37-43.
27. McKetta J., Cunningham W. Visbreaking Severity Limits. New York, Petroleum Processing Handbook, Marcel Dekker, 1992, p. 311.
28. Доминичи В., Сиели Г. «Процесс висбрекинга». Химия и технология топлив и масел, 1998, №1. – С. 39-44.
29. Пивоварова Н.А., Туманян Б.П., Белинский Б.И. «Висбрекинг нефтяного сырья. – М.: Издательство «Техника» ООО «Тумма Групп», 2002. – 64 с.
30. Fainberg V., Pogorozhausky M., Hetsrony G., Branch R. Chang in the composition and properties of the vacuum residues a result of visbreaking. Fuel Sci. and Technol. Int. 1996, v. 14, № 6, p. 839-866.
31. Абросимов А. А., Белоконь Н. Ю., Компаниец, В. Г. и др. Углубление переработки нефтяного сырья: висбрекинга остатков. Химия и технология топлив и масел, 1998, № 2. — С. 47—49.
32. Таушев В. К., Валявин Г. Г., Усманов Р. М. и др. Получение котельного топлива из тяжелых нефтяных остатков. Нефтепереработка и нефтехимия, 1997, № 3. — С. 10.
33. Гареев Р.Г., Висбрекинг: теория и практика. Химия и технология топлив и масел, 2005, №5. – С. 3-7.
34. Давлетшин А. Р., Обухова С. А., Везиров Р. Р. и др. Влияние реакционного устройства на эффективность процесса висбрекинга. В Сб. Научные труды Второго Международного симпозиума «Наука и технология

углеводородных дисперсных систем». Том 2. Уфа: Гос. издательство научно-технической литературы «Реактив», 2000. — С. 45—47.

35. Способ висбрекинга нефтяных остатков: пат. 2217474 РФ, МПК⁷: C10G9/00 / Валявин Г.Г., Ахметов А.Ф., Абызгильдин Ю.М., Ветошкин Н.И., Запорин В.П., Шарипов Р.В., Хлыбов В.А., Валявин К.Г. Заявитель и патентообладатель: ООО "Информ-технология", заявл.: 15.08.2002, опубл.: 27.11.2003.

36. Беличенко Е.Е., Беличенко Ю.Е., Гренадеров А.Б. Отличительная особенность и оценка энергопотребления при плазмохимическом гидрокрекинге // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса, 2011. – №4. – с.47-49.

37. Ашитко С.Г., Терентьев Г.А., Каминский Э.Ф. // Химия и технология топлив и масел. – 1984. – №7. – С.26-28.

38. Соскинд Д.М., Барсуков Е.Я. Термоконтатный крекинг тяжелых нефтяных остатков. М.. ЦНИИТЭНефтехим, 1983

39. Ашитко С.Г, Терентьев Г.А., Золотникова Л.Г. и др.// Химия и технология топлив и масел. – 1984. – №8. – С.24.

40. Способ переработки нефтесодержащих фракций и устройство для его осуществления: пат. 2422492 РФ, МПК: C10G15/00; C10G9/24 / Семенов Ю.А., Таранов А.С., Заявитель: Курганский государственный университет, заявл.: 09.03.2010, опубл.: 27.06.2011.

41. Мусаева М.А., Такаева М.А., Ахмадова Х.Х. Нетрадиционные методы интенсификации процессов подготовки и первичной переработки грозненских нефтей // Сборник трудов III научной конференции молодых учёных «Актуальные проблемы науки и техники», Уфа, 2011 – том I – с.227-228.

42. Способ получения жидких продуктов из тяжелых нефтяных остатков: пат. 2132862 РФ, МПК: C10G9/00 / Андриенко В.Г., Горлов Е.Г., Донченко В.А., Савченко В.П., Заявители: Андриенко В.Г., Горлов Е.Г., заявл.: 25.09.1998, опубл.: 10.07.1999.

43. Способ получения жидких продуктов из тяжелых нефтяных остатков: пат. 2178448 РФ, МПК: C10G9/00 /Горлова С.Е., Андриенко В.Г., Донченко В.А., Кустов А.В., Потапов С.С., Шварц А.И., Горлов Е.Г. Заявитель: Горлова С.Е., Потапов С.С., Андриенко В.Г., заявл.: 08.08.2000, опубл.: 20.01.2002.

44. Способ получения жидких продуктов: пат. 2317316 РФ, МПК: C10G9/00 / Горлов Е.Г., Головин Г.С., Нефедов Б.К. Заявитель: ФГУП "Институт горючих ископаемых – научно-технический центр по комплексной переработке твердых горючих ископаемых", заявл.: 15.11.2006, опубл.: 20.02.2008.

45. Горлов Е.Г., Нефедов Б.К., Горлова С.Е., Андриенко В.Г. Переработка тяжелых нефтяных остатков в присутствии горючих сланцев // Химия твердого топлива, 2006. – №6 – с.43-56.

46. Футхалья А., Потехин В.М., Сыроежко А.М. Термохимическая переработка нефтяных гудронов в смесях с природными активаторами крекинга // Российская научная конференция (с международным участием) "Глубокая переработка твердого ископаемого топлива - стратегия России в 21 веке", Звенигород, 21-24 нояб., 2007. – М.: Хим. фак. МГУ, 2007. – с. 85.

47. Манапов Э. Н., Ишкильдин А. Ф., Ахметов А. Ф. «Гидровисбрекинг нефтяных остатков», Химия и технология топлив и масел, 1997, № 5. — С. 9—10.

48. Фрязинов В.В., Валявин Г.Г., Таушев В.В. и др. Гидровисбрекинг нефтяных остатков // Схемы и процессы глубокой переработки нефти и нефтяных остатков. Сб. научных трудов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1989. – с.74–86.

49. Туманян Б. П., Петрухина Н. Н., «Варианты совершенствования схем переработки остатков на современных НПЗ», Технологии нефти и газа, 2010 год, №6. – с. 24-29.

50. Хаджиев С. Н., Кадиев Х. М., Будущее глубокой переработки нефти: сделано в России // The Chemical Journal. — 2009, сентябрь. — С. 34-37.

51. Roger K. Lott, Roger T. Bailey. (HC)3 Process - a Slurry Hydrocracking Technology Designed to Convert Bottoms and Heavy Oils // 7-th UNITAR International Conference on Heavy Crude and Tar Sands. 1998. Beijing. China.

52. Способ гидрогенизационной переработки нефтяных остатков: пат. 2400525 РФ, МПК: C10G49/04 /Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н. Заявитель и патентообладатель: ИНХС им.Топчиева РАН, заявл. 30.12.2008; опубл. 27.09.2010.

53. Батыжев Э. А. «Выбор растворителей асфальтеновых комплексов при термодеструкции нефтяных остатков». Технологии нефти и газа. — 2005 год. — № 4. — С. 29-32.

54. Обухова С. А., Везиров Р. Р., Исякаева Е. Б., Халиков Д. Е., «Особенности технологии висбрекинга нефтяных остатков в присутствии ароматических разбавителей». Мир нефтепродуктов. – 2011 год - №3. – с. 20-23.

55. Способ крекинга тяжелых нефтяных остатков (варианты): пат. 2100407 РФ, МПК: C10G47/34 / Ишкильдин А.Ф., Ганцев В.А., Ахметов А.Ф., Рябцов Д.В., Мингараев С.С., Усманов Р.М., Ситников С.А., заявители: Уфимский государственный нефтяной технический университет, АО "Уфимский НПЗ", заявл.: 02.04.1996, опубл.: 27.12.1997.

56. Способ получения топливных дистиллятов и котельного топлива: пат. 2297439 РФ, МПК: C10G9/00 / Заявитель: ЗАО НПК "Панджшер-Холдинг" РФ, заявл. 15.09.2005; опубл. 20.04.2007.

57. Hydrogen donor diluent cracking process: пат. 4090947 США, МПК: C10G47/34; C10G47/00; C10G13/22; C10G37/02 / Satchell Jr., Donald P., Заявитель: Continental Oil Company, заявл. 08.08.1977, опубл.: 23.05.1978.

58. Accelerated cracking of residual oils and hydrogen donation utilizing ammonium sulfide catalysts: пат. 4814065 США, МПК: C10G51/02; C10G51/00; C10G47/34; C10G47/00; C10G055/04 / Rankel L.A., Заявитель: Mobil Oil Company, заявл.: 25.09.1987, опубл. 21.04.1989.

59. Винокуров В.А., Шарафутдинов Р.Г., Тычков Ю.И., «ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНОГО ГАЗА». Химия и технология топлив и масел — № 2 — 2005. — С. 25.

60. Хакимов А. Р., Беличенко Ю. Е., «Увеличение глубины переработки нефти методом плазмахимического гидрокрекинга». Технологии нефти и газа. — 2011 год. — № 2. — С. 11-14.

61. Способ крекинга углеводородов и плазменный реактор для его осуществления: пат. 2422493 РФ, МПК: C10G15/12 / Беленов Е.А., Гончаров Д.В., Житков В.Н., Токарев А.Е., заявитель: ООО "КарбЭко", заявл.: 15.01.2010; опубл. 27.06.2011.

62. Гарифзянова Г. Г, Гарифзянов Г. Г., «Пиролиз гудрона плазмахимическим методом». Химия и технология топлив и масел, 2006 год, №3. – С. 15-17.

63. Способ переработки тяжелого углеводородного сырья: пат. 2215020 РФ, МПК: C10G15/00 / Пивоварова Н.А., Белинский Б.И., Козырев О.Н., Туманян Б.П., заявитель: ООО "Астраханьгазпром", заявл.: 21.06.2002; опубл. 27.10.2003.

64. Способ переработки остаточных нефтепродуктов: пат 2021994 РФ, МПК: C10G9/14, C10G15/00 / Басин М.Б., Вайнора Б.Ю. Гимбутас А.А., Тугуши С.О., Барильчук М.В., Беднов Б.В., Сивцов С.А., Храпов В.В., Голубев С.К., Заявители: Басин М.Б. и Мажейкское государственное нефтеперерабатывающее предприятие "Нафта", Латвия, заявл. 23.06.1993; опубл. 30.10.1994.

65. Курочкин А. К., «Установка безостаточной переработки тяжелых нефтей на промыслах в облегченную товарную нефть и дорожные битумы». Территория нефтегаз. — 2009. — № 12. — С. 32-37.

66. Везиров Р.Р., Теляшев И.Р., Давлетшин А.Р., Биктимирова Т.Г., Теляшев Э.Г. Влияние ультразвука на химический и фракционный состав нефтяных остатков. //Исследования, интенсификация и оптимизация химико-

технологических систем переработки нефти. – Труды АО «НУНПЗ» – М: ЦНИИТЭнефтехим, 1996. – Вып.2.- с.121-124.

67. Способ крекинга нефти и нефтепродуктов и установка для его осуществления: пат. 2078116 РФ; МПК: C10G15/00, C10G15/08 / Кладов А.Ф., Заявитель: Кладов А.Ф, заявл.: 20.04.1995., опубл.: 27.04.1997.

68. Способ получения топливных дистиллятов: пат. 2198199 РФ, МПК: C10G9/00, C10G15/00 /Канатаев Ю.А., Юлин М.К., Ружников Е.А., Заявитель: ЗАО НПК "Панджшер-Холдинг", заявл.: 21.09.2001., опубл.: 10.02.2003.

69. Малолетнев А.С., Юлин М.К., Воль-Эпштейн А.Б. Термический крекинг тяжелых нефтяных остатков в смеси со сланцем // Химия твердого топлива, 2011. – №4. – с.20-25.

70. Горлова С.Е., Мороз И.В., Гюльмисарян Т.Г., Беренгартен, М.Г., Горлов Е.Г. Термический крекинг нефтяного мазута с добавками горючих сланцев // Химия твердого топлива, 2002. – №4. – с.33-47.

71. Способ переработки тяжелых углеводородов: пат. 2268911 РФ, МПК: C10G9/00 / Игошин В.А., Латышев В.Г., Петрова Л.А., заявитель: Институт неметаллических материалов СО РАН, заявл.: 09.04.2004, опубл.: 10.10.2005.

72. Suppression of light gas production in cracking processes by the addition of highly siliceous materials having high surface area and low acidity: пат. 4814065 США, МПК: C10G11/00; C10G11/05; C10G011/02 / Degnan T.F., Partridge R.D., заявл.: 15.04.1982, опубл.: 12.02.1985.

73. Способ получения жидких продуктов из нефтяных остатков: пат. 2179570 РФ, МПК: C10G11/05 / Мудунов А.Г., Бочавер К.З., Горлов Е.Г., Штейн В.И., Заявитель: Каспийская нефтеперерабатывающая компания, заявл.: 25.12.2000., опубл.: 20.02.2002.

74. Способ переработки мазута и тяжелых нефтей в дистиллятные фракции: пат. 2426765 РФ, МПК: C10G11/04; / Головкин А.К., Аншиц А.Г., Копытов М.А., Дмитриев Д.Е., Созонова Т.Г., Кирик Н.П., заявитель: Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, Институт химии и

химической технологии Сибирского отделения РАН, Сибирский федеральный университет, заявл.: 14.08.2009, опубл.: 20.08.2011.

75. Горлов Е.Г., Котов А.С., Горлова Е.Е. Термокаталитическая переработка нефтяных остатков в дистиллятные фракции в присутствии цеолитов и органоминеральных активаторов // Нефтепереработка - 2008. – Уфа : ИПНХП АН РБ, 2008. – с.136-137.

76. Горлов Е.Г., Котов А.С., Горлова Е.Е. Термокаталитическая переработка нефтяных остатков в присутствии цеолитов и горючих сланцев // Химия твердого топлива, 2009. - №1 – с.31-38.

77. Способ получения жидких продуктов из тяжелых нефтяных остатков: пат. 2345119 РФ, МПК: C10G9/00; / Котов А.С., Горлов Е.Г., заявители: Котов А.С., Горлов Е.Г., заявл.:19.09.2007, опубл.: 27.01.2009.

78. Способ термохимической переработки нефтяных гудронов в смесях с природными активаторами крекинга: пат. 2338773 РФ, МПК: C10G9/00, / Сыроежко А.М., Абдельхафид Ф., Малов И.М., Заявитель: ООО "ТТУ", Заявл.: 19.06.2007, Опубл.: 20.11.2008.

79. Способ получения топливных дистиллятов: пат. 2261265 РФ, МПК: C10G9/00, C10G47/00, C10G47/22 / Канатаев Ю.А., Юлин М.К., Ружников Е.А., Заявитель: "ЗАО НПК Панджшер-Холдинг", РФ, заявл.: 12.07.2001, опубл.: 27.09.2005.

80. Способ получения светлых нефтепродуктов и установка для его осуществления: пат. 2398008 РФ, МПК: C10G47/22; /Горлов Е.Г., Нефедов Б.К., Поляков А.Г., Капустин В.М., Котов А.И., Киташов Ю.Н., Карташев Ю.Н., Андрияш А.Н., Никонов П.Ю., Заявитель: ЗАО "БугурусланНефтеПереработка", Энерлинк Лимитед, заявл.: 11.11.2008, опубл.: 27.08.2010.

81. Cracking Hydrocarbon Residua: пат. 3707459 США, МПК: C10G9/00; C10G13/00;/ Ralph W.M., Denham S., Glen P.H., Baton R., La., заявитель: Esso Research and Engineering Company, заявл.: 17.04.1970, опубл.: 26.12.1972.

82. Enhanced thermal upgrading of heavy oil using aromatic polysulfonic acid salts: 7594989 США, МПК: C10G 9/16; / Varadaraj R., Brown L.D., Заявитель: Exxon Mobile Research and Engineering Company, заявл.: 12.05.2005, опубл.: 29.09.2009.

83. Hydrovisbreaking process for hydrocarbon containing feed streams: пат. 4592830 США, МПК: C10G47/00; C10G67/00; C10G67/04; C10G47/02; C10G47/34; / Howell J.A., Tabler D.C., Haskell D.M., заявитель: Phillips Petroleum Company, заявл.: 22.03.1985, опубл.: 03.06.1986.

84. Thermal treatment of petroleum residua with alkylaromatic or paraffinic co-reactant: пат. 5370787 США, МПК: C10G9/00; / Forbus J., Thomas R. Заявитель: Mobil Oil Corporation, заявл.: 30.04.1993, опубл.: 06.12.1994

85. Visbreaking process: пат. 175511 EP, МПК: C10G47/34; C10G9/00; / Rudnick L.R., заявитель: Mobil Oil Corp., заявл.: 10.09.1984, опубл.: 26.03.1986.

86. Viscosity reduction process: пат. 4298455 США, МПК: C10G9/00; C10G9/16; / Huang W-S, заявитель: Техасо Inc. заявл.: 31.12.1979, опубл. 03.11.1981.

87. Method for improving thermal cracking of heavy oil in sub (ultra) critical water: заявка 102676205 Китай, МПК: C10G9/00; / Peiqing Y., Chunchun Z., Хуесаи Т., Gong C., Chong R. Заявитель: East China University of Science and Technology, заявл.: 29.05.2012, опубл.: 19.09.2012.

88. Petroleum upgrading process: пат. 8394260 США, МПК: C10G9/00; / Choi Ki-Hyounk, заявитель: Saudi Arabian Oil Company, заявл.: 21.12.2009, опубл.: 12.03.2013.

89. Method of upgrading heavy crude oil: заявка 2014124517 PCT, МПК: C10G7/00; C10G9/00 / Oehr K.H., заявитель: Rival Technologies, заявл.: 15.02.2013, опубл.: 21.08.2014

90. Additives for improving thermal conversion of heavy crude oil: пат. 7067053 США, МПК: C10G47/32; / Cotte E.A., Machin I.C., заявитель: Intever, S.A., заявл.: 16.08.2002, опубл.: 27.06.2007.

91. Способ получения добавки для активации вторичных процессов нефтепереработки: пат. 2117028 РФ: МПК: C10G9/16; / Камьянов В.Ф., Сивиролов П.П., Литвинцев И.Ю., Зубков Ю.Г., Чуприн В.И., Глаголева О.Ф. Заявитель: ООО "Технологии 21", заявл.: 24.06.1997, опубл.: 10.08.1998.

92. Способ переработки тяжелых нефтяных фракций: пат. 2123026 РФ, МПК: C10G9/00, C10G11/00; / Камьянов В.Ф., Сивиролов П.П., Литвинцев И.Ю., Зубков Ю.Г., Чуприн В.И., Глаголева О.Ф. Заявитель: ООО "Технологии 21", заявл.: 24.06.1997, опубл.: 10.12.1998.

93. Способ переработки тяжелых нефтяных фракций: пат. 2255958 РФ, МПК: C10G11/00; C10G9/00; / Швец В.Ф., Литвинцев И.Ю., Назин А.В. Заявитель: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, заявл.: 03.02.2004, опубл. 10.07.2005.

94. Fragmentation of heavy hydrocarbons using an ozone-containing fragmentation fluid: пат. 7909985 США, МПК: C10G 9/00; / Hong A. Duyvesteyn W.P.C. Заявитель: University of Utah Research Foundation, заявл.: 23.12.2005, опубл.: 22.03.2011.

95. Окислительное инициирование низкотемпературной переработки остаточных нефтяных фракций: Дис. канд. хим. наук / Ханикян В.Л.; Рос. хим.-технол. ун-т – Москва, 2007. – 167с.

96. Сравнительный анализ применения разных окислительных агентов для активации процессов термического крекинга нефтяных остаточных фракций / Литвинцев И.Ю., Ханикян В.Л., Мороз И.В., Коньшин Ю.Г. // Успехи в химии и хим. технол., Сб. науч. тр. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2005. – т.19. – №7. – с.105-108.

97. Способ переработки тяжелых нефтяных остатков: пат. 2184761 РФ, МПК: C10G27/14, C10G9/00; / Бочавер К.З., Гольдберг Ю.М., Горлов Е.Г., Мороз И.В., заявитель: Бочавер К.З., Гольдберг Ю.М., Горлов Е.Г., Мороз И.В., заявл.: 18.07.2001, опубл.: 10.07.2002.

98. Горлов Е.Г., Мороз И.В., Ханикян В.Л., Литвинцев И.Ю., Швец В.Ф. Глубокий термокрекинг тяжелых нефтяных остатков, инициированный озоном // Химическая промышленность сегодня, 2004. – №12. – с.28-36.

99. Способ переработки тяжелого нефтяного сырья: пат. 2023001 РФ, МПК: C10G57/00; C10G11/05; / Звягин В.О., Матвеева Н.К., Сюняев З.И., Денисов А.В., Донченко С.А., Компанец В.Г., Стяжкина О.В., Целиди Е.И., Самохвалов А.И. Заявитель: Московский НПЗ, заявл.: 23.03.1992. опубл.: 15.11.1994.

100. Способ переработки тяжелых нефтяных остатков: пат. 2237700 РФ, МПК: C10G9/00, C10G55/04; / Демьянов С.В., Гольдберг Ю.М., Ермаков А.Н., Горлов Е.Г., Бочавер К.З., Мороз И.В. Заявители: Демьянов С.В., Гольдберг Ю.М., Горлов Е.Г., Бочавер К.З. Заявл.: 02.09.2003, опубл.: 10.10.2004.

101. Установка термического крекинга тяжелых нефтяных остатков: пат. 2232789 РФ, МПК: C10G9/00; / Демьянов С.В., Гольдберг Ю.М., Ермаков А.Н., Горлов Е.Г., Бочавер К.З., Мороз И.В. Заявители: Демьянов С.В., Гольдберг Ю.М., Горлов Е.Г., Бочавер К.З. Заявл.: 02.09.2003, опубл.: 20.07.2004.

102. Способ и установка (варианты) для переработки тяжелых нефтяных остатков: пат. 2289607 РФ, МПК: C10G9/00; / Демьянов С.В., Гольдберг Ю.М., Литвинцев И.Ю., Ермаков А.Н., Мороз И.В., Ханикян В.Л. Заявители: Демьянов С.В., Гольдберг Ю.М., Литвинцев И.Ю., заявл.: 24.11.2005, опубл.: 20.12.2006.

103. Эмануэль Н.М. Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. 1965. Издательство “Наука” Москва

104. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учебник для вузов. 4-е изд., переработанное и дополненное. — М. Химия, 1988. — 592 с.

105. Степухович А.Д., Улицкий В.А. Кинетика и термодинамика радикальных реакций крекинга. 1975. Издательство “Химия”.
106. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. Москва, Гостоптехиздат, 1962 год, 888 с.
107. Инициирование процесса термокрекинга тяжелых нефтяных остатков кислородом воздуха. Галиев Р.Г., Луганский А.И., Третьяков В.Ф., Мороз И.В., Ермаков А.Н. // Мир нефтепродуктов, 2007. – №8. – с.16-19.
108. Механизм инициирования термокрекинга гудрона кислородом воздуха. Галиев Р.Г., Луганский А.И., Третьяков В.Ф., Мороз И.В., Французова Н.А., Ермаков А.Н. // Вестник МИТХТ, 2008. – т.3. – №4. – с.17-22.
109. Танатаров М.А., Ахметшина М.Н., Фасхутдинов Р.А., Волошин Н.Д., Золотарев П.А. «Технологические расчеты установок переработки нефти». Москва, Изд. Химия, 1987 год, 352 с.
110. Молоканов Ю.К. «Процессы и аппараты нефтегазопереработки». Москва, Изд. Химия, 1980 год, 408 с.