

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

На правах рукописи



ГИМАЛЕТДИНОВ РУСТЕМ РАФАИЛЕВИЧ

**ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ВИСБРЕКИНГА
ГУДРОНА ПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ С ЦЕЛЮ УВЕЛИЧЕНИЯ
ВЫХОДА И ПОВЫШЕНИЯ ФАЗОВОЙ СТАБИЛЬНОСТИ
ОСТАТКОВ**

2.6.12. – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор химических наук, профессор
Доломатов Михаил Юрьевич

Уфа 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1 Особенности современных термических процессов	9
1.1 Актуальность процесса висбрекинга в современной нефтеперерабатывающей промышленности	9
1.2 Химизм термической деструкции тяжелых нефтяных остатков	16
1.3 Основные факторы стабильности нефтяных остатков	19
1.4 Традиционные технологии процесса висбрекинга	25
1.5 Промышленное состояние процесса висбрекинга в РФ	33
1.6 Современные способы определения стабильности остатков висбрекинга	35
Выводы к главе 1	37
Глава 2 Объекты и методы исследования	38
2.1 Объекты исследования	38
2.2 Методы исследования	41
2.2.1 Стандартные методы	41
2.2.2 Вискозиметрия сырья и продуктов висбрекинга	42
2.2.3 Инструментальные спектроскопические методы анализа	44
2.2.4 Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР- ¹ H) и ИК-спектроскопия	50
2.2.5 Метод ТГА и ДТА	55
2.2.6 Статистическая оценка воспроизводимости и достоверности экспериментальных данных	56
Выводы к главе 2	57
Глава 3 Исследование особенностей процесса висбрекинга гудрона	58
3.1 Характеристики сырья и продуктов висбрекинга	58
3.2 Разработка методики определения фактора общего потенциального осадка сырья висбрекинга по колориметрическим характеристикам	60
3.3 Исследование фазовой стабильности сырья и продуктов висбрекинга	68

3.4 Хроматографическое исследование газов висбрекинга	70
3.5 Структурно-химические особенности сырья и продуктов висбрекинга	71
3.5.1 Исследование сырья и продуктов висбрекинга ИК-Фурье-спектроскопией	71
3.5.2 Исследование сырья и продуктов висбрекинга методом ПМР	74
3.5.3 Исследование сырья и продуктов висбрекинга методом ТГА	78
3.5.4 Исследование сырья и продуктов висбрекинга методом ЭПР	81
3.5.5 Исследование сырья и продуктов висбрекинга методом ЭФС	82
3.6 Закономерности энергии межмолекулярного взаимодействия в НДС	86
Выводы к главе 3	97
Глава 4 Разработка технических решений по оптимизации установок висбрекинга остатков парафинистых нефтей	100
4.1 Общие сведения о технологии	100
4.2 Оптимизация основного оборудования реакционно-нагревательной печи	106
4.3 Оптимизация ректификационной колонны установки висбрекинга	110
4.4 Повышение стабильности остатков висбрекинга и топочных мазутов	117
4.5 Изучение влияния реакционной камеры на стабильность продуктов висбрекинга	119
4.6 Опытно-промышленные испытания	125
Выводы к главе 4	127
Заключение	128
Перечень обозначений и сокращений	130
Список использованных источников	131
ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт проведения фиксированного пробега на установке висбрекинга	149

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Одной из основных проблем отечественной нефтепереработки является низкая глубина переработки нефти. По данным ФГБУ «РЭА» Минэнерго России, по итогам 2024 года глубина переработки нефти в среднем по всем российским перерабатывающим предприятиям составила 83%, а в 2023 году – 85%. Аналогичные показатели за 2023 год в странах Западной Европы составляют 92%, а в США – 96%.

Процесс висбрекинга позволяет повысить глубину переработки нефти. Это хорошо освоенный промышленный процесс, характеризующийся простотой технологического оформления, низкими капитальными и эксплуатационными затратами, позволяющий достаточно эффективно перерабатывать тяжелые нефтяные остатки и получать из них котельное топливо с нормативными показателями качества, а также некоторое количество дистиллятов для производства моторных топлив.

В технологической схеме переработки нефти процесс висбрекинга играет важную роль, позволяя утилизировать гудрон с АВТ и получать стандартный топочный мазут и судовое топливо с нормативными показателями качества. Стабильность топлив на основе остатков висбрекинга является важным показателем, определяющим возможность его длительного безопасного хранения, транспортировки, фильтрования и перекачки по топливной системе без образования отложений. Между тем термические процессы нефтепереработки высокопарафинистых и асфальто-смолистых нефтей, в том числе висбрекинг, способствуют снижению стабильности остаточных фракций. Поэтому актуальна задача оптимизации процесса висбрекинга с целью повышения выхода и стабильности остатков, полученных из таких нефтей.

Степень разработанности темы

Процессы висбрекинга сырья получили интенсивное развитие после Второй Мировой войны, когда в связи с дефицитом топлива были разработаны промышленные установки типа Винклер-Коха, а также Виккерса, Дженкинса. В тридцатые годы XX века усовершенствованные зарубежные и собственные установки стали широко применять в СССР для получения топлив. Реконструкцию установок термкрекинга под процесс висбрекинга для получения котельного топлива интенсивно проводят в наше время. Значительный вклад в понимание и совершенство и моделирование процессов висбрекинга внесли специалисты РГУ им. Губкина, ГрозНИИ НП, БашНИИ НП, УГНТУ. В области совершенства технологии и изучения химии процессов висбрекинга широко известны работы В.Г. Шухова, С.Н. Обрядчикова, Е.В. Смидович, О.Ф. Глаголевой, М.Д. Тилечеева, М.Е. Левинтера, М.Ф. Нагиева, В.С. Акимова, А.Ф. Красюкова, И.Р. Хайрудинова, Ф.Х. Маликова, Г.Г. Валявина, В.П. Запорина, В.Г. Головкин, О. Маллинс, Дж. Спейта и др.

Соответствует паспорту ВАК:

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют паспорту специальности 2.6.12. – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ», пункты:

1. Общие научные основы и закономерности физико-химической технологии нефти и газа. Молекулярное строение нефти и нефтяных систем, физико-химическая механика нефтяных дисперсных систем, их коллоидно-химические свойства и методы исследования.

2. Технологии и схемы процессов переработки нефтяного, газового и газоконденсатного сырья, попутного нефтяного газа на компоненты. Конструктивное оформление технологий и основные показатели аппаратуры установок для переработки сырья. Технологии подготовки указанного сырья к переработке. Разработка энергосберегающих технологий. Технологии приготовления товарных нефтепродуктов.

5. Химмотологические аспекты физико-химической технологии нефти и газа.

Целью работы является разработка технических решений по увеличению стабильности и выхода висбрекинг-остатка, получаемого из гудрона парафинистой нефти.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- исследование исходного сырья и полученных продуктов процесса висбрекинга: от гудрона парафинистой нефти до товарного топочного мазута, с использованием совокупности стандартных и инструментальных физико-химических методов анализа (термогравиметрический анализ, методы спектроскопии и др.);
- изучение взаимосвязи между химическим составом компонентов и показателями стабильности остатков и продуктов висбрекинга;
- исследование влияния режимов процесса и состава сырья висбрекинга на качество получаемой продукции;
- проведение опытно-промышленных экспериментов по оптимизации режима работы установки висбрекинга.

Методология и методы исследования

Основными экспериментальными методами исследования являются ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием сигналов, ЭПР-спектроскопия, электронная феноменологическая спектроскопия (ЭФС), рефрактометрия, колориметрия. В работе также использованы стандартные методы определения группового, элементного и фракционного состава. Для получения достоверной информации применены современные методы расчетов химико-технологических процессов на ЭВМ.

Положения, выносимые на защиту

- Особенности структуры и химического состава сырья и продуктов висбрекинга на основе парафинистых нефтей и их влияние на фазовую стабильность НДС.

- Модернизированная схема установки висбрекинга остатков парафинистых нефтей.

- Результаты опытно-промышленного эксперимента по оптимизации процесса висбрекинга в ООО «ЛУКОЙЛ-УНП».

Научная новизна

■ На основе представлений о процессе осаждения асфальтенов впервые разработана новая колориметрическая методика исследования показателя фазовой стабильности остатков висбрекинга – общего потенциального осадка (ОПО).

■ С применением физико-химических методов анализа установлены структурно-химические характеристики сырья и продуктов висбрекинга из парафинистой Усинской нефти, которые свидетельствуют о преобладании алифатических групп в сырье и продуктах висбрекинга и уменьшении количества смол и асфальтенов в остатках.

■ Установлено влияние на фактор стабильности и ОПО сырья и продуктов висбрекинга следующих показателей: энергии межмолекулярного взаимодействия нефтяных дисперсных систем, содержания асфальто-смолистых веществ, ароматических и парафино-нафтеновых групповых компонентов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в интерпретации данных эксперимента на основе теории нефтяных дисперсных систем (НДС) и представлении остатка и сырья висбрекинга парафинистой нефти как дисперсной системы, включающей мальтеновую дисперсионную среду, насыщенную парафинами, и дисперсную фазу асфальто-смолистых веществ (АСВ) и мицелл в виде сложных структурных единиц (ССЕ), включающих слои групповых компонентов от асфальтенов, образующих ядро мицелл до парафино-нафтеновых углеводородов в периферийной части.

Практическая значимость заключается в следующем:

• Разработаны рекомендации по оптимальным режимам работы установок висбрекинга с целью увеличения выхода и стабильности получаемого висбрекинг-

остатка.

- Проведены опытно-промышленные пробеги, показавшие целесообразность разработанных рекомендаций.
- Даны рекомендации по компаундированию нефти.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность исследования подтверждается применением современных инструментальных методов и сертифицированных, прошедших метрологическую аттестацию приборов. Достоверность результатов подтверждается статистической обработкой экспериментальных данных.

Результаты работы докладывались и обсуждались: на XX Международной конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (2023 г., г. Томск); XIII Международной конференции «Химия нефти и газа» (2024 г., г. Томск); на Международной конференции «Газ. Нефть. Технологии» (2025 г., г. Уфа); Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки и техники» (2024 г., г. Уфа, УГНТУ); на круглом столе «Проблемы технологии углеродных материалов на нефтяной основе» в рамках конференции «Нефтепереработка и нефтегазохимия» (май 2024 г.). Отдельные результаты работы докладывались на региональных семинарах «Актуальные проблемы синергетики» в 2023-2025 гг. (г. Уфа) и семинарах лаборатории Технологии углеродных материалов и спектроскопии УГНТУ в 2023-2024 гг.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 3 статьи в журнале базы Scopus, 7 статей в рецензируемых научно-технических журналах ВАК, 2 монографии и 3 публикации в материалах конференций, получено 3 патента Российской Федерации.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, основных выводов, списка использованных источников из 151 наименований и 1 приложения. Работа изложена на 156 листах машинописного текста, включая 27 формул, 42 таблицы и 47 рисунков.

ГЛАВА 1 ОСОБЕННОСТИ СОВРЕМЕННЫХ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

1.1 Актуальность процесса висбрекинга в современной нефтеперерабатывающей промышленности

Одной из основных проблем отечественной нефтепереработки является низкая глубина переработки нефти. По данным ФГБУ «РЭА» Минэнерго России по итогам 2021 года средняя глубина переработки нефти по всем российским перерабатывающим предприятиям составила 83% [1]. По сравнению с 2012 годом, когда глубина переработки составляла около 71%, российская нефтяная отрасль демонстрирует значительную положительную динамику, которую эксперты связывают в первую очередь с проведенной на большинстве отечественных НПЗ в последние восемь лет модернизацией [1]. Однако аналогичные показатели за 2023 год в странах Западной Европы составляют 92%, а в США – 96%. Таким образом, по абсолютным показателям глубины переработки Россия находится на отстающих позициях среди развитых стран. По данным Росстат, в 2023 году глубина переработки составила 84,1%, а в 2024 году – 84,5%, при этом выпуск кокса и нефтепродуктов снизился на 2,3%. В 2022 году наблюдалось увеличение добычи нефти на 2%, а затем снижение в 2023 и 2024 годах на 1,8% из-за сокращения экспорта, вывода из строя установок на НПЗ в Европейской части России и продления ОПЭК [2].

На Рисунке 1.1 представлена динамика нефтесервисного рынка в РФ до 2022 года и прогноз на 2030 год.

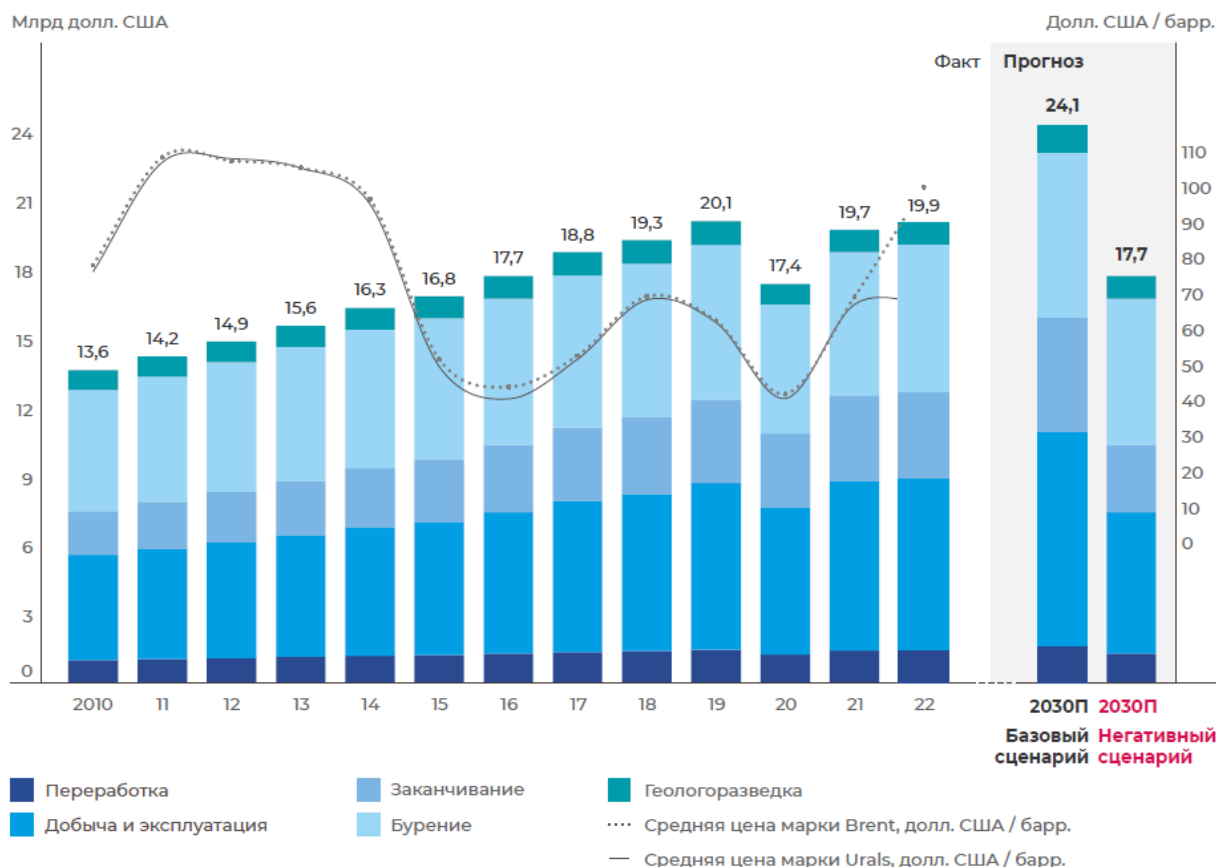


Рисунок 1.1 - Динамика нефтесервисного рынка в РФ [3]

Доля мазута в балансе нефтепереработки РФ составляет примерно 14-16% от первичной переработки из-за ограниченности мощностей по глубокой переработке нефти на многочисленных отечественных НПЗ (для сравнения: в США – 3-5%, в Западной Европе – 7-9%) [4].

До начала 10-х годов XXI века мазут повсеместно активно использовался преимущественно в качестве топлива энергетических котлов, а также в качестве сырья для дальнейшей переработки. С развитием экологической политики и внедрением ESG-повестки в Европе использование мазута на электростанциях было снижено до минимальных значений. В РФ его применение в электроэнергетике также постоянно сокращается. По состоянию на 2020 год доля мазута в функционировании энергетических объектов составляет менее 3%, в основном он выполняет роль резервного топлива [5,6].

Процесс висбрекинга – единственный хорошо освоенный промышленный процесс, характеризующийся простотой технологического оформления, низкими капитальными и эксплуатационными затратами, позволяющий достаточно эффективно и с небольшими затратами перерабатывать тяжелые нефтяные остатки и получать из них котельное топливо с нормативными показателями качества без (или с минимальным вовлечением) разбавителей и, одновременно, получать некоторое количество дистиллятов для производства моторных топлив.

Совокупные мировые мощности объектов, осуществляющих процесс висбрекинга, составляют более 215 млн тонн/год, что ставит его на второе место по доле в общем объеме всех процессов по облагораживанию остаточного сырья – 26,2% (первое место принадлежит процессу коксования – 30,5%, третье – каталитическому крекингу – 24,3%) [6].

При этом распределение мощностей висбрекинга по регионам очень неравномерно. В США из всех процессов по облагораживанию нефтяных остатков предпочтение отдается коксованию, а мощности висбрекинга составляют всего лишь 1% от общемировых. Европа, в свою очередь, является безусловным лидером по размещенным на ее территории мощностям висбрекинга – более 112 млн тонн/год (52,1% от общемирового объема). Мощности РФ по данному процессу по состоянию на 2019 год составляли 13,7 млн тонн/год (6,4% от общемирового объема) [7].

В настоящее время рост объема добычи высоковязких нефтей с высоким содержанием асфальтенов и смол ставит такие задачи, как:

- оптимизация транспортировки высоковязкого сырья;
- сохранение высоких индексов глубины переработки, достигнутых на более легком сырье [8, 9].

Для обеих указанных задач оптимальны процессы с минимальной капиталоемкостью и потребностью в энергоресурсах. По сравнению с высокотехнологичными современными крекингowymi процессами (каталитический крекинг, гидрокрекинг) висбрекинг требует в среднем

значительно меньших инвестиций, а также обладает значительно большей технологической простотой и отсутствием потребности в катализаторах. В условиях жесткой санкционной политики со стороны западных стран – держателей значительной части технологий глубокой переработки нефти – перечисленные выше преимущества висбрекинга приобретают особую актуальность [10].

К типовым процессам конверсии остаточного сырья с целью сокращения выработки остаточных топлив и производства дополнительного количества моторных топлив относятся:

а) термические процессы:

- висбрекинг;
- деасфальтизация;
- коксование;

б) гидрокаталитические процессы:

- каталитический крекинг остаточного сырья;
- гидроочистка/гидрокрекингостатков.

При использовании различных технологий глубокой конверсии гудронов образуется до ~30% продуктов низкого качества, требующих дальнейшей переработки.

Каждый нефтеперерабатывающий завод ориентируется на собственный вариант переработки тяжелых нефтяных остатков в зависимости от конкретных целей. Очевидно, что универсальной схемы переработки тяжелых нефтяных остатков не существует, то есть каждый нефтеперерабатывающий завод находит свое оптимальное решение, которое может отличаться от других в отрасли.

Идеальный процесс или технологию переработки тяжелых нефтяных остатков наглядно можно представить следующим образом (Рисунок 1.2).



Рисунок 1.2 - Принципиальная схема вариантов переработки тяжелых нефтяных остатков [11]

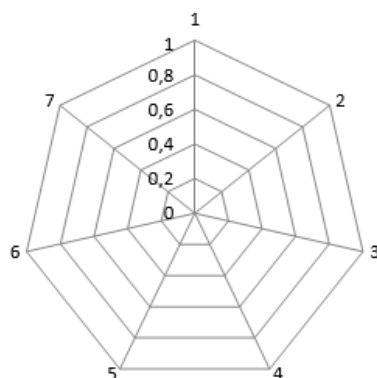
Разработка и оптимизация технологий конверсии тяжелых нефтяных остатков продиктована необходимостью решения ряда критически важных задач, среди которых, согласно [11, 12], центральное место занимают: углубление уровня переработки нефтяного сырья, а также формирование конечного продукта с высокими потребительскими свойствами и эксплуатационной стабильностью; оптимизация параметров ведения технологических процессов с целью минимизации нежелательных реакций и расширения возможностей применения получаемых продуктов [13].

На выбор технологии переработки нефтяных остатков влияет несколько факторов, включая: качественные характеристики перерабатываемых нефтей, требуемый ассортимент реализуемой продукции; возможность квалифицированной утилизации или продажи образующихся остатков (таких как асфальт, остатки висбрекинга, остатки гидрокрекинга и нефтяной кокс); существующая конфигурация предприятия (например избыток водорода или мощностей по

гидроочистке промежуточных продуктов), а также инвестиционные затраты, связанные с внедрением выбранной технологии [14-23].

Таким образом, при выборе конкретной технологии переработки образующихся на заводе тяжелых нефтяных остатков руководители компаний в своей инвестиционной политике должны оценить следующие параметры, представленные на Рисунке 1.3 [24, 25]:

- 1) необходимую глубину переработки тяжелых нефтяных остатков;
- 2) независимость/слабую зависимость от поступающего на переработку сырья;
- 3) минимизацию объема инвестиций;
- 4) инжиниринг и распространенность в России;
- 5) минимизацию эксплуатационных затрат;
- 6) увеличение межремонтного пробега оборудования;
- 7) ликвидность продукта, получаемого в процессе.



1 – глубина переработки нефти; 2 – независимость/слабая зависимость технологии от вида перерабатываемого сырья; 3 – объем инвестиций; 4 – инжиниринг и распространенность в России; 5 – эксплуатационные затраты; 6 – межремонтный период работы; 7 – ликвидность получаемого продукта на рынке

Рисунок 1.3 – Параметры выбора технологии переработки тяжелых нефтяных остатков

Висбрекинг, в сравнении с замедленным коксованием и гидрокрекингом гудрона, характеризуется простотой технологической схемы и гораздо более низкими капитальными и эксплуатационными затратами (Рисунок 1.4), что объясняет достаточно широкое распространение процесса висбрекинга в схемах переработки нефти отечественных НПЗ. Данные факторы предопределяют экономическую привлекательность процесса висбрекинга как самостоятельного процесса переработки гудрона, так и вкупе с другими. Например, процесс висбрекинга с последующей вакуумной перегонкой остатка может, совместно с замедленным коксованием висбрекинг-остатка, быть экономически более выгодным, чем процессы висбрекинга и коксования гудрона по отдельности.

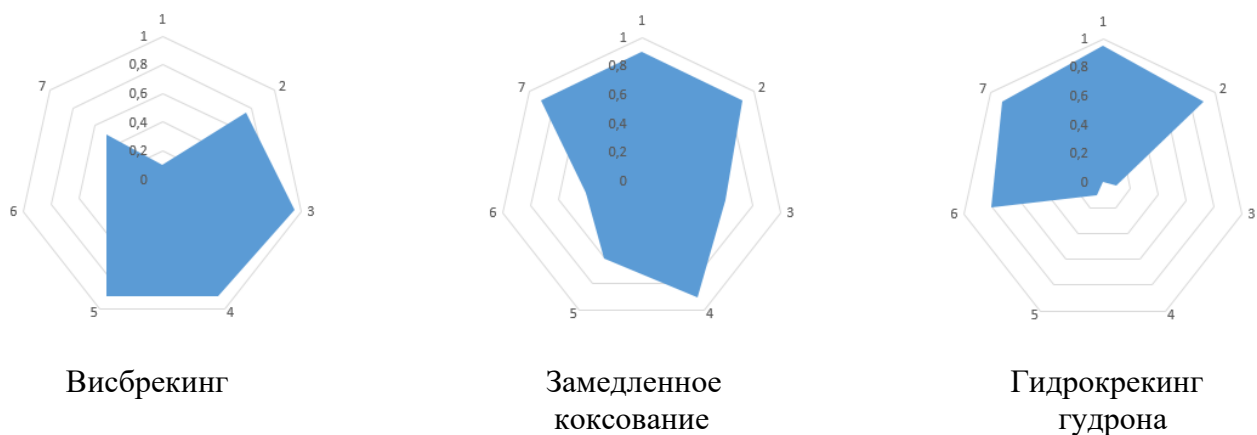


Рисунок 1.4 – Сопоставление параметров переработки тяжелых нефтяных остатков с использованием различных технологий

В последние годы разработаны новые технологии процесса висбрекинга и неглубокого крекинга нефтяных остатков, включающие индукционный нагрев и применение сверхкритических растворителей [26]. В частности, висбрекинг тяжелой нефти в присутствии горячей сжатой и субкритической воды [27].

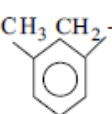
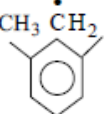
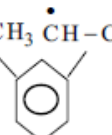
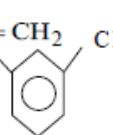
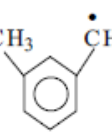
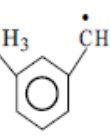
Кроме того, рассмотрено влияние ряда реагентов на неглубокий термолиз тяжелых парафинистых нефтей, например, тетралина [28], сверхкритического циклогексана [29] и инициаторов радикальных реакций в сверхкритическом бензоле [30]. В работе [31] рассмотрены эффекты влияния перегретой пены на процесс висбрекинга. Важно отметить, что результаты по влиянию сверхкритических

флюидов на процесс крекинга подтверждаются данными компьютерных экспериментов [32, 33].

1.2 Химизм термической деструкции тяжелых нефтяных остатков

С точки зрения химических превращений, висбрекинг, как следует из результатов исследований [34-41], представляет собой типичный жидкофазный термолиз. Его механизм включает начальную стадию крекинга углеводородов, за которой следует фаза радикально-цепной поликонденсации и уплотнения образующихся фрагментов [34, 36]. Катализатором последних, крайне нежелательных реакций, служат содержащиеся в сырье асфальтосмолистые вещества. Их наличие провоцирует интенсивное коксообразование, что негативно сказывается на качестве остаточного топлива и эксплуатационных характеристиках оборудования, сокращая межремонтный период [35]. Активное образование продуктов уплотнения начинается при достижении температуры $\sim 420^{\circ}\text{C}$, обеспечивающей необходимую энергию для рекомбинации ароматизированных макрорадикалов, и коррелирует с составом сырья и жесткостью режима процесса. Общепринятой является модель, описывающая термический крекинг как трехстадийный радикальный процесс [34] (Таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Химические превращения в процессах термолиза

Стадии процесса	Уравнения основных и побочных реакций	Термодинамические характеристики
1	2	3
1 Стадия деструкции молекул сырья	1.1 Расщепление молекул сернистых соединений и углеводородов $R_1 - CH_2 - CH_2 - S - CH_2 - R_2 \xrightarrow{t}$ $R_1 - CH_2 - CH_2 - \dot{S} + R_2 - CH_2 - \dot{C}H_2$ где R – ароматические структуры типа: CH_3  $CH_2 - CH_2 - R_3$ CH_3  $\dot{C}H_2$	Температура 425-450 °С Энергия разрыва связи $E_{c-s}=213$ кДж/моль Энергия разрыва связи $E_{c-c}=241$ кДж/моль
2 Радикальные и радикально-молекулярные превращения	Расщепление промежуточных продуктов низкой термостойкости $R_1 - CH_2 - CH_2 - SH \xrightarrow{t} R_1 - CH = CH_2 + H_2S \xrightarrow{+H}$ $R_1 - CH_2 - \dot{C}H_2 \rightarrow \dot{R}_1 + CH_2 = CH_2$ где R – ароматические структуры, например: CH_3  $\dot{C}H - CH_3$ $CH = CH_2$  CH_3	Энергия расщепления $E_{R-SH} = 222$ кДж/моль Энергия распада радикала $E_{c-c}=241$ кДж/моль
3 Рекомбинация радикалов	Образованием более высокомолекулярных продуктов CH_3  $\dot{C}H_2$ + CH_3  $\dot{C}H - CH_3$ $\longrightarrow$ продукты рекомбинации	Энергия рекомбинации $E = 12$ кДж/моль

Процесс термического крекинга характеризуется выраженной стадийностью, определяемой последовательностью радикально-цепных превращений. На первой стадии (иницирование) происходит гомолитический разрыв связей C-C и C-S с генерацией первичных свободных радикалов, которые инициируют весь последующий каскад реакций. Специфика процесса обусловлена тем, что образующиеся первичные радикалы, за исключением

метильного и этильного, термодинамически неустойчивы и подвергаются дальнейшему распаду.

Ключевой особенностью является β -распад, при котором макрорадикалы распадаются в положении, отдаленном от свободной валентности, с образованием олефина и более стабильного низкомолекулярного радикала. Стабильные радикалы ($\text{H}\cdot$, $\text{CH}_3\cdot$, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$) участвуют в реакциях передачи атома водорода, отрывая его от нейтральных молекул и порождая новые радикалы, тем самым поддерживая цепной процесс.

Завершающей стадией является рекомбинация радикалов, приводящая к синтезу новых, более сложных молекул. Продукты рекомбинации обладают повышенной молекулярной массой и ароматичностью, формируя последовательность: смолы $\rightarrow$ асфальтены $\rightarrow$ карбены $\rightarrow$ карбоиды $\rightarrow$ кокс [35, 41-45].

Карбены представляют собой конденсированные ароматические структуры линейного или плоскостного типа, сохраняющие ограниченную растворимость в сильных органических растворителях (пиридин, хиолин). Карбоиды являются конечным продуктом уплотнения – трехмерными сшитыми графитоподобными структурами, абсолютно нерастворимыми в известных растворителях.

На Рисунке 1.5 представлена схема реакции при термическом крекинге парафиновых углеводородов [34].

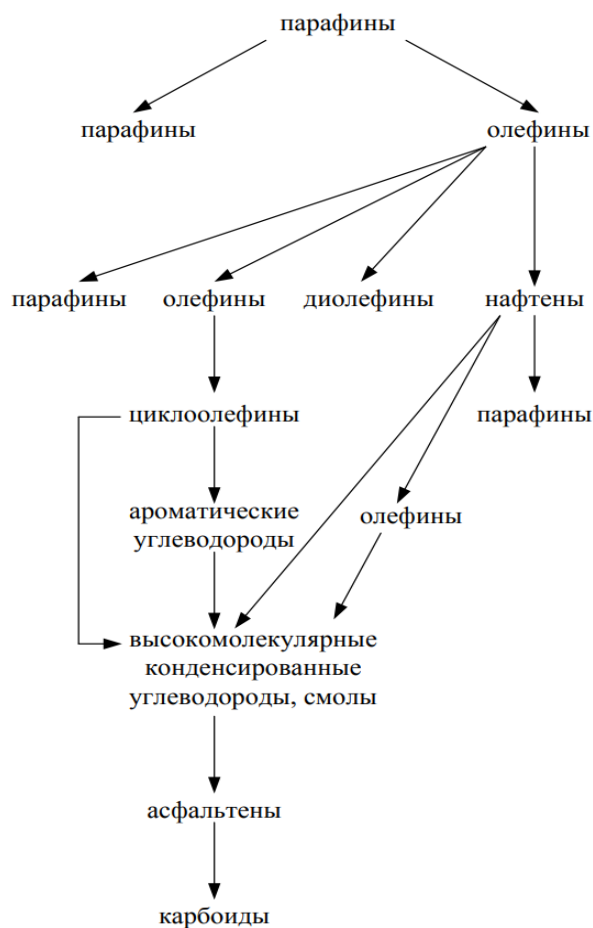


Рисунок 1.5 – Схема реакций при термическом крекинге парафиновых углеводородов [34]

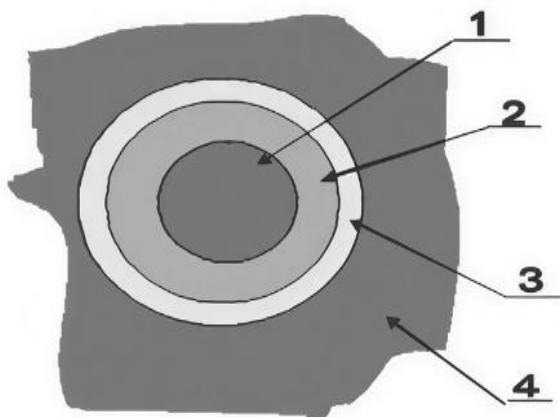
1.3 Основные факторы стабильности нефтяных остатков

Способность нефтяных дисперсных систем (НДС), к которым относится и топочный мазут, сохранять гомогенность и реологические свойства в условиях длительного хранения, транспортировки и эксплуатации определяется ключевым параметром – стабильностью [47]. Данное свойство напрямую влияет на технологическую пригодность остаточного топлива. Важнейшей составляющей стабильности является совместимость компонентов, под которой понимается их способность к формированию однородной смеси, устойчивой к расслоению и выпадению твердой фазы.

Основными элементами НДС являются асфальтены и смолы, которые формируют сложные структурные единицы (ССЕ). Согласно З.И. Сюняеву [48], ССЕ содержат ядро из асфальтенов, сольватированное смолами. Аналогичные точки зрения предложены Т. Иеном и О. Маллинсом [49, 50].

Асфальтены обладают повышенной склонностью к образованию ассоциатов [51-66] уже при концентрациях в растворах свыше 2 г/л [67]. При росте концентрации мицеллы формируют кластеры, поэтому в зависимости от концентрации молекулярные массы ССЕ составляют 2000-1000000 а.е.м. массы. Микроскопическими исследованиями установлено, что мицеллы асфальтенов имеют диаметр до 40-60 нм [57].

Ф.Г. Унгером на основе исследований НДС и групповых компонентов методами радиоспектроскопии обнаружен механизм межмолекулярного взаимодействия углеводородных систем внутри ССЕ [61]. По Ф.Г. Унгеру, дисперсная фаза имеет луковичную структуру (Рисунок 1.6).



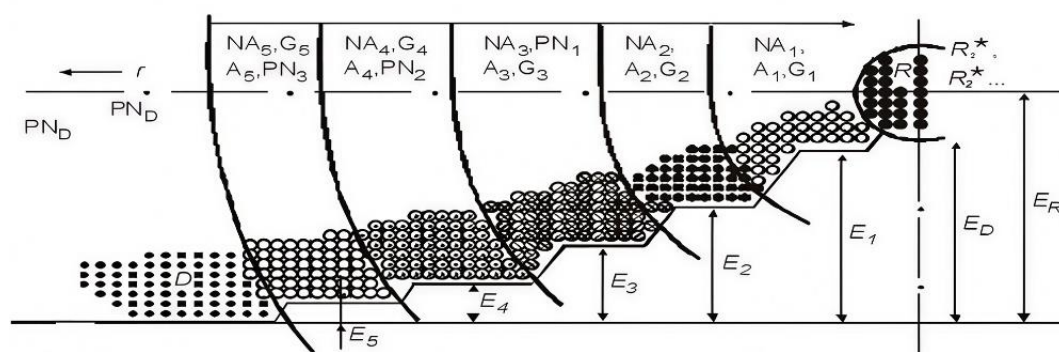
Модель мицеллы НДС по Ф. Г. Унгеру

1 – ядро мицеллы, составленное из асфальтенов; 2,3 – сольватные слои, образованные смолами, ароматическими углеводородами, потенциал парного взаимодействия которых убывает по мере удаления от ядра; 4 – среда, представленная парафино-нафтенами

Рисунок 1.6 – Строение мицеллы НДС по Унгеру [56, 57]

В центре ССЕ-мицелл находятся стабильные свободные радикалы асфальтенов.

Эти соединения максимально взаимодействуют друг с другом и формируют ядра ССЕ. В ближнем слое к ядру НДС находятся сольватные оболочки из смол, далее следуют слои из полициклических ароматических и парафино-нафтяных углеводородов. При этом энергии взаимодействия молекул снижаются от центра к периферии ССЕ (Рисунок 1.7).



Гипотетическая модель структурной единицы, образуемой различными структурными группами соединений, присутствующих в НДС (R^* – радикалы ядра R ; r – расстояние от центрального ядра R ; D – дисперсионная среда; A_1 – A_5 – ароматические углеводороды, G_1 – G_5 – гетеросоединения, NA_1 – NA_5 – нафено-ароматические углеводороды, PN_1 – PN_3 – парафино-нафтяные углеводороды с признаками спиновой поляризации, PND – парафино-нафтяные углеводороды дисперсионной среды без признаков спиновой поляризации, E – уровень потенциалов парных взаимодействий между молекулами отдельных слоев.)

Рисунок 1.7 – Строение мицелл многокомпонентных систем с убывью потенциала парного взаимодействия компонентов от центра к периферии [56]

Кроме того, Унгером были введены представления о парамагнитной мицеллярной структуре НДС.

Экспериментальные исследования, включая работы [62-65] с применением метода ЭПР и методики меченых атомов, верифицировали положения данной теории. В частности, коллективом авторов – И.Р. Хайрудинова, Ф.Г. Унгера, З.И. Сюняева [64] было продемонстрировано, что реологические характеристики тяжелых нефтяных остатков детерминированы, прежде всего, толщиной сольватного слоя, сформированного молекулами смол, полиароматических структур и слабополярных углеводородов. Модификация размеров и морфологии структурно-механических элементов (ССЕ) требует целенаправленного подбора условий внешнего энергетического воздействия, инициирующего генерацию свободных радикалов вследствие гомолитического разрыва С-С связей в

асфальтеновых компонентах [65].

Применение фундаментальных принципов теории нефтяных дисперсных систем (НДС) [68-80] открывает возможность для идентификации ключевых механизмов, ответственных за потеру устойчивости топочных мазутов. Так, стабильность товарного мазута, полученного путем висбрекинга, может быть описана следующей моделью (Рисунок 1.8): в исходном тяжелом остатке асфальтены находятся в пептизированном состоянии, будучи диспергированными в среде смол и мальтенов, что формирует относительно стабильную коллоидную систему. При висбрекинге происходит крекинг пептизирующих тяжелых углеводородов, приводящий к образованию более легких углеводородов. Параллельно происходят реакции деалкилирования, включающие удаление алифатических заместителей из молекул асфальтенов, а некоторые «новые» асфальтены образуются в результате реакций конденсации.

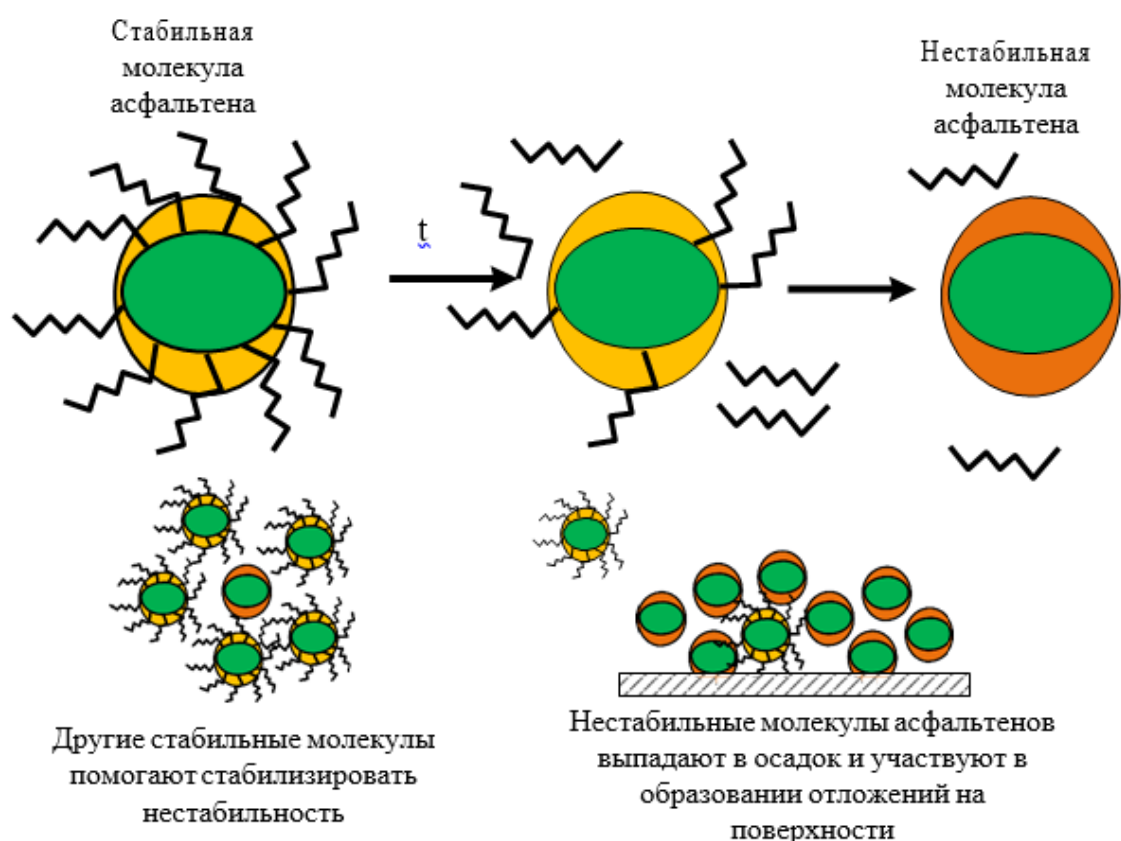
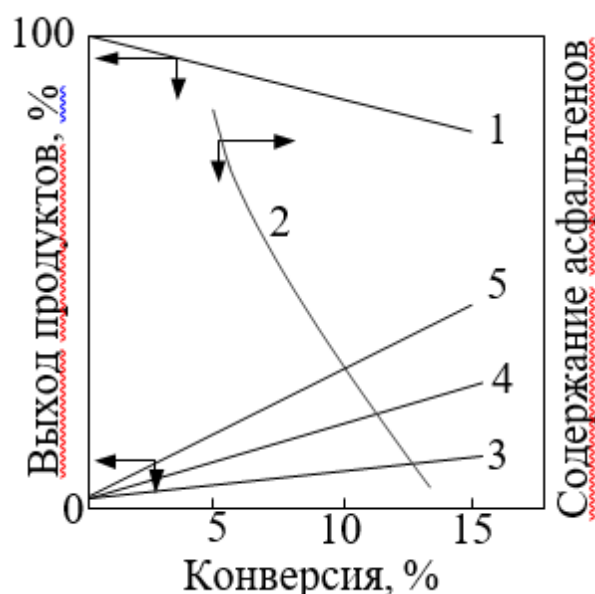


Рисунок 1.8 – Концепция стабильности смолы асфальтеновой [77]

Рост глубины конверсии в процессе висбрекинга сопровождается концентрированием асфальтенов в жидком остатке на фоне сокращения доли стабилизирующих их пептизирующих агентов. Данный дисбаланс приводит к нарушению коллоидного равновесия системы, вследствие чего при достижении критического уровня превращения (Рисунок 1.9) становится термодинамически возможным и энергетически выгодным выпадение асфальтенов в виде отдельной фазы. Это осаждение может привести либо к образованию кокса в технологическом оборудовании, либо к получению нестабильного мазута [81-84].



1 – сырьё: остаток; 2 – максимальная конверсия, обеспечивающая стабильность остатка висбрекинга; 3 – газ; 4 – бензин; 5 – газойль.

Рисунок 1.9 – Корреляция между выходом продуктов висбрекинга и степенью конверсии

Снижение концентрации асфальтенов в сочетании с увеличением доли ароматических пептизирующих компонентов в исходном сырье, а также ввод ароматизированных разбавителей на стадии компаундирования товарного мазута позволяют интенсифицировать процесс висбрекинга за счет смещения порога коагуляции асфальтенов в область более высоких степеней конверсии.

Из этого следует, что эксплуатационный предел глубины превращения сырья

устанавливается критерием агрегативной устойчивости мазута и коррелирует с его компонентным составом и присадками [85-88].

Для интерпретации фазового состояния системы и его трансформации применяется треугольная диаграмма, графически представляющая баланс между массовыми долями парафиновых, ароматических углеводородов и асфальтенов (Рисунок 1.10).



Рисунок 1.10 – Диаграмма стабильности остатка [86, 87]

Данный подход также был применен к процессу получения смесового низкосернистого судового остаточного топлива [89].

На практике используют различные методы определения стабильности остатков висбрекинга [42, 90]. Необходимо отметить, что термин «прямогонность» к остаткам термодеструктивных процессов в данном случае неприемлем [27, 89].

Хотя показатели стабильности мазута не нормируются в отечественных стандартах, они охватываются набором методов, используемых для квалификационной оценки мазута, известной как оценка прямогонности. Несмотря на значительный объем проведенных исследований, посвященных анализу причин нарушения устойчивости тяжелых нефтяных остатков и продуктов висбрекинга [24, 45, 82, 91-93], детальное понимание физико-химических механизмов, детерминирующих данное явление, остается не достигнутым. Получение исчерпывающих знаний в этой области является фундаментальной основой для

разработки рациональных критериев выбора оптимальных режимных параметров технологических процессов [96].

1.4 Традиционные технологии процесса висбрекинга

Висбрекинг получил наибольшее распространение с целью углубления переработки нефти в сочетании с процессом каталитического крекинга.

Основными технологиями процесса висбрекинга являются [42, 43]:

- Axens Tervahl;
- Refining Hydrocarbon Technologies (Shell Soaker Visbreaking, Shell Thermal Gasoil Process and Shell Deep Thermal Gasoil Process);
- UOP Foster Wheeler;
- Kellogg Brown & Root (KBR);
- PDVSA-Intever.

Axens Tervahl.

На Рисунке 1.11 представлена технология Tervahl компании Axens, которая позволяет достигать конверсия гудрона около 30% масс. Существует модификация процесса под давление водорода (Tervahl H) и с добавлением молибденового катализатора (Tervahl C).

Зарубежная практика эксплуатации установок висбрекинга в качестве ключевой задачи определяет максимизацию выхода газойлевых фракций. Достижение данной цели сопряжено с необходимостью применения жестких технологических режимов, интенсифицирующих процессы коксования на внутренних поверхностях аппаратуры. Для нивелирования негативных последствий были внедрены комплексные программы технического диагностирования, а также разработаны инструментальные методики контроля агрегативной устойчивости остаточного продукта. Реализация указанных мер позволяет эффективно управлять глубиной конверсии сырья и снизить зависимость интенсивности коксообразования от его исходного качества [44].

Различные добавки, в том числе диспергаторы, дезактиваторы и стабилизаторы асфальтенов, вводятся для повышения стабильности сырья при термолизе, повышения конверсии и предотвращения чрезмерного закоксовывания [45].

В мировой практике для оперативного контроля стабильности тяжелых остатков находят применение специализированные методики. Так, компания Baker Hughes предлагает два ключевых подхода: индекс стабильности VSJ, основанный на данных ИК-спектроскопии, и коксовый индекс VCJ, базирующийся на микроскопическом анализе дисперсности коксовых частиц. Указанные методы обеспечивают высокую достоверность и оперативность оценки [44].

Параллельно, компания Chimes внедрила в практику параметр «число Chimes», рассчитываемый как отношение количественно-площадных характеристик коксовых частиц в исходном сырье и продукте конверсии, определяемых методом оптической микроскопии. Данный критерий эффективно используется для корректировки режимных параметров процесса в сторону снижения его жесткости [46].

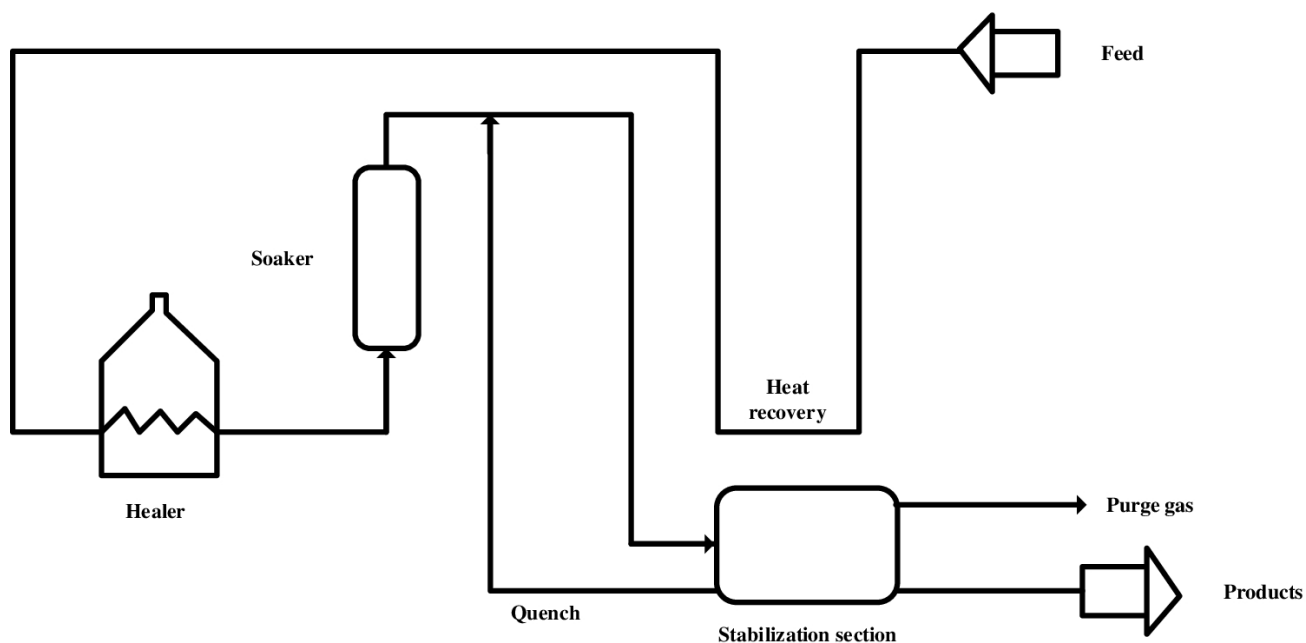


Рисунок 1.11 – Принципиальная технологическая схема процесса Axens

Tervahl [38]

Процесс наиболее подходит для снижения вязкости вакуумных и атмосферных остатков. Продуктами в основном являются дистилляты и стабильное котельное топливо. Опционально может быть сооружена установка вакуумного мгновенного испарения (Shell VACUUM FLASHER – Рисунок 1.13) с целью извлечения дополнительного количества газойля и парафинистых дистиллятов для подачи на дальнейшую переработку в процессы каталитического или гидрокрекинга. Технология висбрекинга Shell Soaker, представленная на Рисунке 1.12, также зарекомендовала себя как очень экономичный вариант модернизации существующих установок [58, 59, 94, 95].

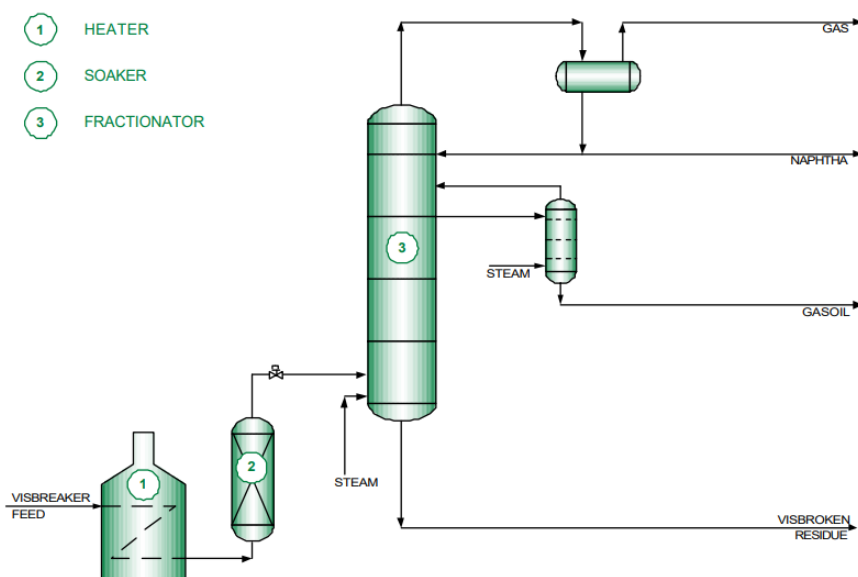


Рисунок 1.12 – Принципиальная технологическая схема процесса Shell Soaker Visbreaking [92, 94]

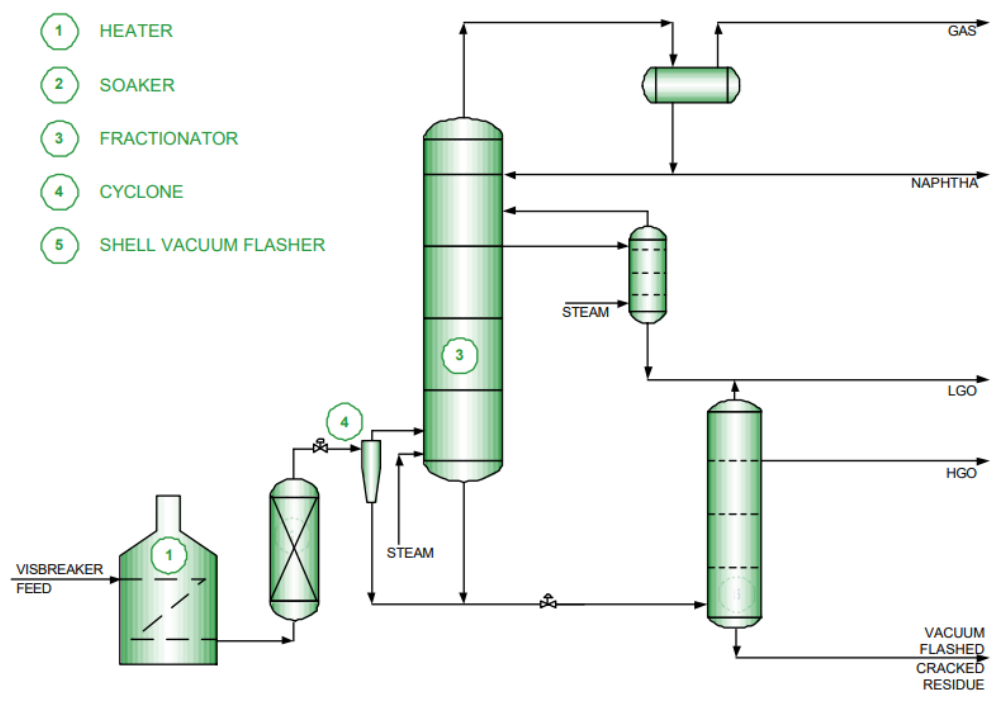


Рисунок 1.13 – Принципиальная технологическая схема процесса Vacuum Flasher Technology [92, 94]

ShellThermalGasoilProcess.

Процесс используется для производства средних дистиллятов из атмосферных остатков путем сочетания висбрекинга и термической конверсии дистиллята. Тяжелые дистилляты, полученные при атмосферной и вакуумной ректификации, подвергаются крекингу в отдельной печи термической конверсии. Этот процесс отличается конструкцией печи Shell. Технология Shell Thermal Gasoil (Рисунок 1.14) представляет собой недорогое решение для снижения производства мазута [58, 59].

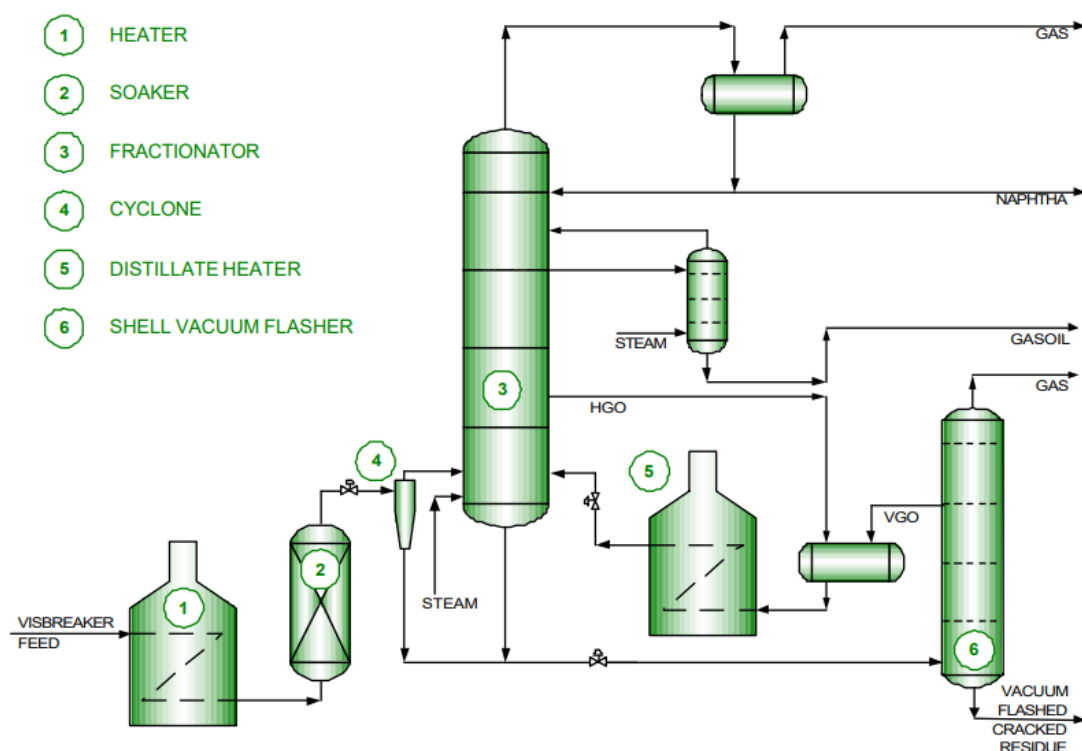


Рисунок 1.14 – Принципиальная технологическая схема процесса Shell Thermal Gasoil [94, 95]

Shell Deep Thermal Gasoil Process.

Последней разработкой Shell в области термической конверсии является технология Shell Deep Thermal Conversion (Рисунок 1.15). Данная технология характеризуется повышенной конверсией неразбавленных термически преобразованных остатков. Shell удалось улучшить конструкцию и работу устройства таким образом, чтобы можно было достичь высоких уровней конверсии при сохранении больших сроков эксплуатации и стабильности жидкого остаточного продукта [97].

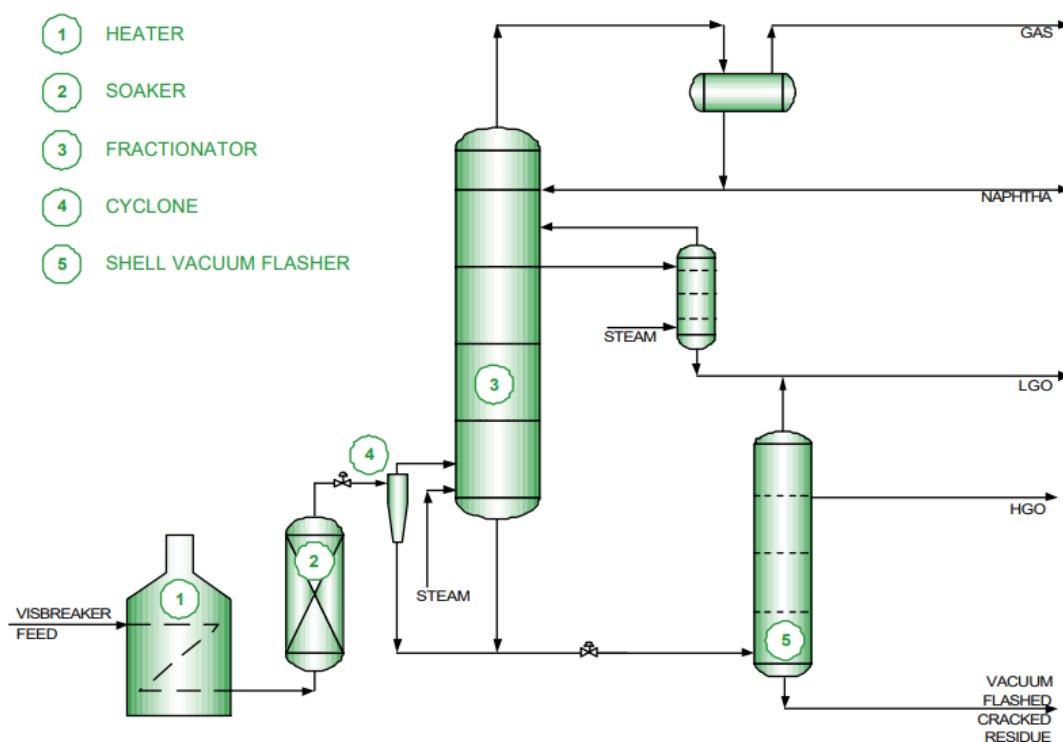


Рисунок 1.15 – Принципиальная технологическая схема процесса Shell Deep Thermal Conversion [97]

KelloggBrown&Root.

Технология висбрекинга KBR, рисунок 1.16, направлена на увеличение производства дистиллятных фракций и снижение выхода мазута на 25%. KBR лицензировала процесс для более чем 50 заводов по всему миру. Мягкий крекинг исходного сырья происходит в печи, которая нагревается до 427-510°C при манометрическом давлении 0,6-1,6 МПа. Процесс отличается временем выдержки, которая позволяет увеличить пребывание в реакционной камере и снизить температуру реакции, что снижает потребность в топливе для нагревателя [57, 58].

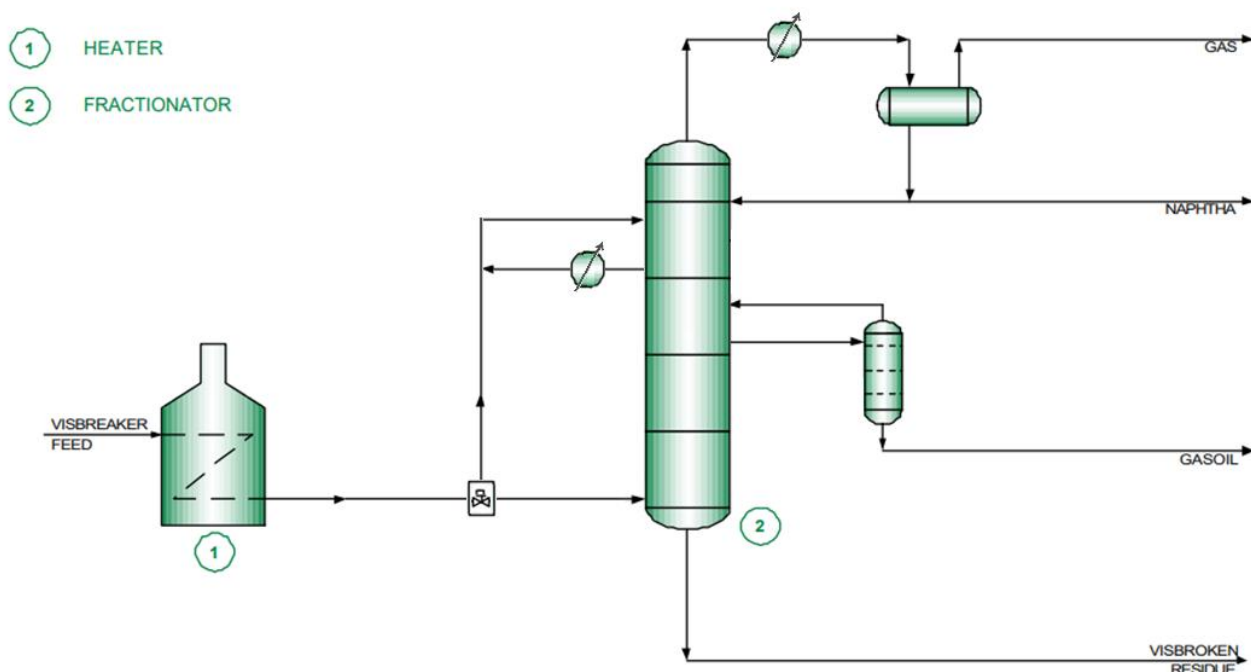


Рисунок 1.16 – Принципиальная технологическая схема процесса KBR
visbreaking technology [85, 98]

PDVSA-Intevert's Aqua conversion Process.

Одна из разновидностей висбрекинга, позволяющая обогатить тяжелую нефть, за счет переноса водорода из пара. Процесс позволяет при низких затратах снизить вязкость сверхтяжелой нефти с плотностью от 964-1012 кг/м³ до значения 874 кг/м³ [99].

Процессы висбрекинга условно можно разделить на два основных типа по их технологическим схемам: печной, где реакции протекают в трубных змеевиках, и с использованием сокинг-камеры (реакционной камеры) [99]. Висбрекинг печного типа характеризуется высокими температурами и малым временем прохождения сырья в трубах змеевиков печей. С другой стороны, висбрекинг в сокинг-камере работает при более низких температурах и с большей длительностью континуации (пребывания), что позволяет осуществлять конверсию в контролируемых условиях в реакционной камере [85].

Значительная доля парка установок висбрекинга, эксплуатируемых на нефтеперерабатывающих заводах Российской Федерации, была введена в

действие в результате модернизации и технологической конверсии мощностей, ранее занятых под установки термического крекинга или атмосферной перегонки нефти (АТ) с применением существующего технологического оборудования и внесения незначительных изменений в технологическую схему [68]. Преобладающей технологической схемой на отечественных НПЗ является висбрекинг, реализуемый с применением сокер-камеры. Данная конфигурация процесса позволяет снизить температурный режим проведения реакции, что в свою очередь способствует увеличению межремонтного пробега трубчатых печей. Следует отметить, что целевым продуктом процесса на ряде предприятий выступает не котельное топливо, а дистилятные фракции [100], направляемые в качестве сырья на установки вторичных процессов, в частности, каталитического крекинга. Для реализации данной задачи технологическая схема дополняется секцией вакуумной дистилляции. Тяжелый остаток, полученный на установках висбрекинга на этих заводах, либо направляется на установки замедленного коксования, либо смешивается с флегмой для получения стандартного котельного топлива в соответствии с патентной спецификацией RU № 2217474 [101].

Возможность достижения конкретных целей, необходимых для конкретного завода при эксплуатации установок висбрекинга, определяется следующим факторами:

- правильным выбором технологической схемы установки, обусловленным необходимостью получения конкретных продуктов требуемого качества;
- оптимальным технологическим режимом, способствующим получению качественной продукции;
- обеспечением максимально возможной длительности межремонтных пробегов установки.

Согласно данным литературных источников [102], глобальная эксплуатационная база процессов висбрекинга представлена двумя основными технологическими платформами: более чем 50 установками печного типа

(лицензиары: Foster Wheeler/UOP Ltd) и 86 установками, реализующими процесс в реакционной камере (лицензиары: Shell, ABB Lummus Global). [102].

Каждая из этих технологий обладает своими уникальными преимуществами и недостатками, и выбор конкретной технологии основывается на конкретных требованиях нефтеперерабатывающего завода для получения максимальной экономической выгоды от выбранной схемы [103-105] (Таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Сравнительная характеристика висбрекинг-процессов [72]

Основные параметры процесса	Печной	Сокинг-камерой
Температура на выходе из печи, °С	480	430
Расход топлива (относительный)	1,0	0,85
Удельные капзатраты	1,0	0,90

1.5 Промышленное состояние процесса висбрекинга в РФ

По данным ОАО «ВНИПИнефть», установки висбрекинга имеются на 19 из 36 отечественных НПЗ общей мощностью ~28 млн тонн/год по сырью (Таблица 1.3). Средняя загрузка установок в 2022 году составила около 56,3%.

Таблица 1.3 – Установки висбрекинга на НПЗ РФ

№ п/п	НПЗ	Город	Мощность установки висбрекинга по сырью, тыс. т/г	Загрузка в 2020 г., %
1	2	3	4	5
1.	Афипский НПЗ	Афипский	1650	54,6
2.	Башнефть Новойл	Уфа	2440 (2 уст.)	36,0
3.	Башнефть УНПЗ	Уфа	1882	43,9
4.	Башнефть Уфанефтехим	Уфа	1400	12,5
5.	Газпромнефтехим Салават»	Салават	1500	-
6.	Киришинефтеоргсинтез	Кириши	1900	111,7
7.	Роснефть Куйбышевский НПЗ	Самара	1053,3	84
8.	Газпромнефть Московский НПЗ	Москва	1000	77,1
9.	ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез	Кстово	2400	71,3
10.	Газпромнефть Омский НПЗ	Омск	1040,3	44,9
11.	Орскнефтеоргсинтез	Орск	1200	48,9

Продолжение Таблицы 1.3

12.	Роснефть РязанскаяНПК	Рязань	1850	72,9
13.	Роснефть СаратовскийНПЗ	Саратов	1000	78,4
14.	Сызранский НПЗ	Сызрань	1210 (2 уст)	83,7
15.	ТаифНК	Нижнекамск	1800	49,5
16.	ТатнефтьТАНЕКО	Нижнекамск	2400	80,4
17.	ЛУКОЙЛ-Ухтанефтепереработка	Ухта	800	74,2
18.	Хабаровский НПЗ	Хабаровск	750	81,8
19.	Ярославнефтеоргсинтез	Ярославль	1680	101,5

На всех других НПЗ, на которых отсутствуют технологии глубокой переработки, вынуждены разбавлять получаемый на АВТ гудрон дистиллятными фракциями. На некоторых НПЗ (Уфанефтехим, Новойл, Омский НПЗ) установки висбрекинга эксплуатируются с целью использования остатка в качестве сырья УЗК, что позволяет дополнительно получать некоторое количество светлых нефтепродуктов.

Эксплуатация установок висбрекинга сопряжена с двумя критическими проблемами, негативно влияющими на технико-экономические показатели процесса: интенсивным коксоотложением на внутренних поверхностях технологической аппаратуры и генерацией нестабильного остатка [106-108]. Первый фактор приводит к сокращению межремонтного пробега и снижению объемной производительности установки. Второй фактор вынуждает оператора снижать глубину конверсии, что, в свою очередь, требует увеличения расхода дистиллятных разбавителей для обеспечения соответствия товарного продукта нормативным требованиям по вязкости. Обе проблемы имеют общую природу и обусловлены едиными физико-химическими закономерностями.

Процесс висбрекинга тяжелых остатков неизбежно приводит к деградации качества получаемых топочных мазутов. Это связано с тем, что термическое воздействие вызывает глубокую дестабилизацию коллоидной структуры нефтяной системы, что проявляется в снижении или полной утрате ее седиментационной устойчивости.

Агрегативная стабильность остатка висбрекинга является многопараметрической функцией, ключевыми переменными которой выступают: качественный и структурно-групповой состав исходного сырья, применяемая технологическая схема процесса и достигнутая глубина конверсии.

Огромное количество первоисточников свидетельствуют, что повышение конверсии при висбрекинге всегда снижает агрегативную устойчивость получаемого остатка, что, как следствие, приводит к закоксовыванию технологического оборудования и получению нестабильного остатка [109-117].

1.6 Современные способы определения стабильности остатков висбрекинга

Известно, что стабильность остатка висбрекинга характеризуется способностью нефтяного сырья или тяжелого продукта храниться длительное время без образования осадка (преимущественно осадка из асфальто-смолистых веществ). Коллоидная стабильность остаточного продукта процесса висбрекинга количественно оценивается с использованием фактора общего потенциального осадка (ОПО), выражаемого через критерий стабильности K_r , который рассчитывается по эмпирической зависимости:

$$K_r = \frac{a}{q+b}, \quad (1.1)$$

где a , b – эмпирические константы;

Q – Коксуемость по Конрадсону, % масс.

K_r – фактор стабильности.

Для остаточных фракций атмосферно-вакуумной дистилляции нефти критическое значение данного параметра не должно превышать 0,1% масс. Величина фактора ОПО находится в корреляционной зависимости от группового химического состава сырья, а именно от концентрации асфальтенов, парафино-нафтеновых углеводородов и кристаллизующихся парафинов [35, 113, 116, 118].

Современные методы исследования стабильности тяжелых нефтяных остатков основаны на осаждении и количественном определении твердой фазы, иногда с совместным применением оптических методов – турбидиметрии и рефрактометрии [116, 118-124].

В Таблице 1.4 приведены стандартные методы исследования стабильности различных тяжелых остатков.

Таблица 1.4 – Стандартные методы испытаний стабильности тяжелых остатков

п/п	Описание / название	ГОСТ	Страна
1	Стандартный метод испытаний внутренней стабильности битуминозных остатков, тяжелого мазута и сырой нефти	ASTM D7157-09, ASTM D7157-22, ASTM D7157-05, ASTM D7157-23, ASTM D7157-22, ASTM D7157-12, ASTM D7157-18, ASTM D7157-12(2018), ASTM RR-D02-2044 2023, ASTM RR-D02-2034 2022, ASTM D7112-05a, ASTM D7112-12(2017), ASTM D7112-05, ASTM D7112-19, ASTM D7112-18, ASTM D7112-12	США
2	Методы испытаний нефти и ее продуктов. Битум и битумные вяжущие. Определение остатка при просеивании битумных эмульсий и определение стабильности при хранении путем просеивания.	BS EN 1429:2000	Великобритания

Продолжение Таблицы 1.4

3	Определение стабильности и совместимости тяжелого мазута и сырой нефти методом оптического детектирования	NB/SH/T 0908-2015	Китай
4	Метод определения общего осадка	ГОСТ Р ИСО 10307-1-2009, ГОСТ 33360-2015, ГОСТ Р 50837.6-95	Россия

Выводы к главе 1

В Главе 1 проведен анализ термических процессов переработки нефтяных остатков и существующих технологий их переработки. Проведено сравнение данных технологий и различных технологических схем процесса висбрекинга, выявлены преимущества процесса висбрекинга. Рассмотрены современные способы определения стабильности остатков висбрекинга.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

В качестве сырья для процесса висбрекинга используются нефтяные остатки высокосмолистых нефтей ООО «ЛУКОЙЛ-УНП», обладающие низким содержанием серы. В Таблице 2.1 представлены образцы Усинской, Тэбукской и Ярегской нефти, которые используются для переработки. Характеристики сырья и остатков висбрекинга были определены в условиях устойчивой подачи на установку АВТ высокопарафиновой Усинской нефти. Приведенные данные в таблицах Глав 2 и 3 диссертационной работы получены усреднением ФХС и группового состава 20-25 образцов гудронов, остатков и сырья висбрекинга, а также мазутов с узлов смешения, полученные в условиях наименьшего разброса состава и свойств образцов сырья.

Таблица 2.1 – Характеристика нефтей, перерабатываемых в ООО «ЛУКОЙЛ-УНП»

Показатели качества	Нефть		
	Усинская	Тэбукская	Ярегская
Плотность при 20°C, г/см ³	0,8702	0,8525	0,9430
Содержание серы, % масс.	1,22	0,85	1,27
Выкипает до температуры, % масс.:			
- До 200 °C	20,83	25,48	2,15
- До 350 °C	45,54	50,83	22,07
Содержание остатка +520 °C, % масс.	27,22	24,20	47,76
Содержание парафинов, % масс.	6,35	4,50	0,5

В Таблице 2.2 приведены характеристики гудрона с температурой выкипания более 500°C.

Таблица 2.2 – Характеристика исходного сырья (гудрона) с АВТ

Наименование показателей	Значение показателей
Плотность при 20°C, г/дм ³	0,9955
Коксуемость по Кондрадсону	14,25
Содержание серы, % масс.	1,69
Условная вязкость при 100°C	Не течет
Групповой углеводородный состав, % масс.:	
- парафино-нафтеновые углеводороды	23,5
- ароматические углеводороды, в т.ч.:	48,8
- легкие	16,5
- средние	5,8
- тяжелые (полициклические)	26,5
- смолы, в т.ч.:	23,9
- бензольные	11,2
- спиртобензольные	12,7
- асфальтены	3,8

В Таблице 2.3 приведены данные по разгонке гудрона по ИТК и плотности узких фракций.

Таблица 2.3 – Разгонка гудрона по ИТК и плотности узких фракций

Фракция	Выход, % масс.		Плотность, г/см ³
	Фракции	Общие	
Температура начала кипения – 323°С			
323-360°С	1,23	1,23	0,8841
360-380°С	2,84	4,07	0,8946
380-400°С	3,13	7,20	0,9055
400-420°С	2,31	9,51	0,9188
420-440°С	1,39	10,90	0,9284
440-480°С	2,79	13,66	0,9342
480-500°С	3,38	17,04	0,9417
>500°С	82,96	100,0	1,0120

Характеристики дистиллятных фракций-разбавителей остатка висбрекинга и компонентов товарного мазута, необходимые для получения тяжелых топлив, даны

в Таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Характеристика дистиллятных фракций-разбавителей

	Затемнен- ная фракция с АВТ	I вакуумный погон с АВТ		Легкий газойль висбрекинга	
		I отбор	II отбор	I отбор	II отбор
Плотность, г/см ³	0,9659	0,9101	0,8952	0,8081	0,8188
Фракционный состав:					
- температура начала кипения, °С					
- 5% об.перегоняется при т-ре, °С	401	342		156	
- 10% --/--	415	354	369	160	162
- 20% --/--	436	367		166	
- 30% --/--	449	377		175	
- 40% --/--	465	386		185	
- 50% --/--	491	392	382	198	225
- 60% --/--	500(54	398		217	
- 70% --/--	%)	400		241	
- 80% --/--	-	406		277	
- 90% --/--	-	426	396	339	326
- 95% --/--	-	439	408	360	359
-температура конца кипения, °С	-	442	418	(91%)	(98%)
	-	(98%)			
Групповой углеводородный состав, %:					
парафино-нафтеновые углеводороды	33,1	65,6			
ароматические углеводороды, в т.ч.:	43,5	29,8			
- легкие	16,2	15,5			
- средние	7,0	5,7			
- тяжелые	20,3	8,6			
смолы, в т.ч.:	21,3	4,6			
- бензольные	8,6	1,6			
- спиртобензольные	12,2	3,0			
асфальтены	2,1	-			

2.2. Методы исследования

2.2.1 Стандартные методы

Анализ сырья и продуктов висбрекинга проводили общепринятыми стандартными методами. Перечень основных методик анализов представлен в Таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Стандартные методы анализа

Показатели качества	Метод
Коксуемость по Конрадсону, % масс.	ГОСТ Р 51069-97 и ASTM D 4052 с помощью цифровых автоматических плотномеров «Rudolph Research Analytical».
Плотность, кг/м ³	ГОСТ-3900-85
Содержание серы, % масс.	ГОСТ-1437-75
ОПО (общий потенциальный осадок)	ГОСТ 33360-2015
Групповой химический состав, % масс.	По методике БашНИИ НП на жидкостном хроматографе «ГРАДИЕНТ-М»
Средняя числовая молекулярная масса, г/моль	1) Криоскопический в нафталине 2) Феноменологическая спектроскопия
Фракционный состав, % масс.	стандартной перегонки в соответствии с международным стандартом ASTM D 2892-18 (Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column)) на автоматизированном дистилляционном комплексе «I-Fisher DIST D-2892/5236 CC» (производство Германия). Анализ проводили в температурном интервале 200-400°C с дискретностью отбора фракций 20°C.

Коксовое число (Конрадсон), % масс.	ГОСТ 19932-99, ASTM D 189 на автоматическом анализатора коксового остатка ACR-6 фирмы Tanaka Scientific Limited
Химический состав, % масс.	Количественный анализ элементного состава образцов с представлением результатов в массовых процентах выполняли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Измерения проводили на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре «Спектроскан Макс G» (ООО «Спектрон», Россия) в соответствии со стандартными методиками анализа нефтепродуктов.
Показатель рефракции – коэффициенты преломления n_D^{20}	по желтой линии натрия D на рефрактометре типа Аббе ИРФ-454Б2М при температуре 20°C

2.2.2 Вискозиметрия сырья и продуктов висбрекинга

Измерения вязкости проводили на стандартном ротационном вискозиметре Реотест RV2.1. Преимущества данного прибора приведены на Рисунке 2.1.

- 1 Позволяет замерять вязкости ньютоновских и неньютоновских жидкостей в широком интервале температур и скоростей сдвига
- 2 Создает однородный по объему образца режим деформирования со строго контролируемыми кинематическими и динамическими
- 3 Неограниченное время поддержания заданного режима

Рисунок 2.1 – Преимущества ротационного вискозиметра Реотест RV2.1

Ротационный вискозиметр Реотест RV2.1 обладает рядом методических преимуществ, заключающихся в возможности комплексного исследования реологических характеристик материалов. Аппаратура обеспечивает проведение экспериментов в следующих режимах:

- Регистрация кинетики деформации при условии приложения постоянного напряжения сдвига;
- Определение эволюции напряжения сдвига в условиях постоянной скорости деформации;
- Анализ релаксационных процессов напряжения после остановки установившегося ламинарного течения.

Основные элементы схемы ротационного вискозиметра Реотест RV2.1 перечислены на Рисунке 2.2.

Основные элементы схемы ротационного вискозиметра Реотест RV2.1

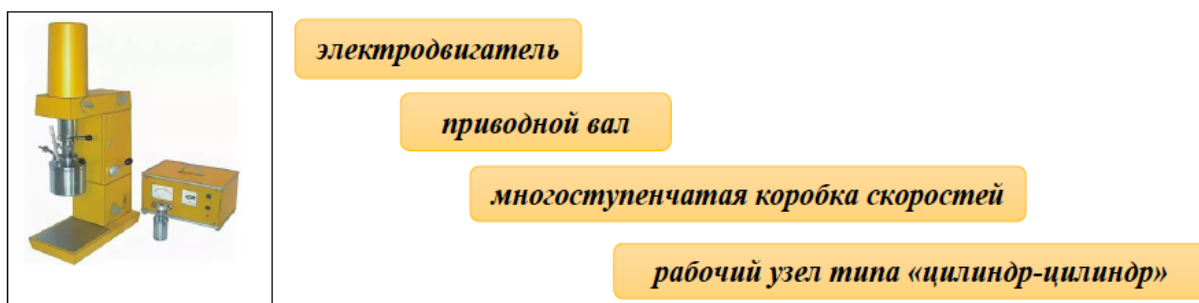


Рисунок 2.2 – Вискозиметр Реотест RV2.1

Технические характеристики прибора приведены в Таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Технические характеристики роторного вискозиметра Реотест RV2.1

Параметр прибора	Значение
Диапазон измерения вязкости органических сред	от 0,001 Па·с до 18000 Па·с
Диапазон скоростей сдвига	от 0,28 с ⁻¹ до 243с ⁻¹
Точность измерения динамической вязкости	1) $\pm 1\%$ отн. при температурах до 100°C; 2) $\pm 3\%$ отн. при температурах свыше 100°C
Диапазоном измерения температур	от 50 до 180°C
Среднеквадратичное отклонение измерения температуры	Не более $\pm 0,5^\circ\text{C}$

Аппроксимация температурных зависимостей вязкости осуществлена методом наименьших квадратов с последующей статистической верификацией адекватности полученных регрессионных моделей.

2.2.3 Инструментальные спектроскопические методы анализа

Для получения данных об УФ и видимых спектрах поглощения исследуемых углеводородных систем применялась электронная абсорбционная спектроскопия, регистрация спектров проводилась на однолучевом спектрофотометре СФ-2000. Для определения таких феноменологических характеристик, как интегральные показатели поглощения и цветовые характеристики, применялись методы электронной феноменологической спектроскопии и колориметрии.

Для нефтей и нефтяных остатков видимые и УФ спектры определяются по методике З.Ф. Кузьминой. В качестве оборудования применялся спектрофотометр, позволяющий вести измерения в УФ и видимой областях. Для каждого исследуемого вещества используется толуол марки «Х.Ч.», оптически прозрачный в области поглощения нефтей и нефтяных остатков.

Для регистрации качественных спектров в ближнем УФ и видимой области необходимо соблюдать несколько условий при приготовлении и измерении растворов, которые приведены на Рисунке 2.3.

- 1** Раствор должен быть бледно-желтой окраски (соответствует окраске максимально разбавленного раствора, при которой обеспечивается регистрация спектра)
- 2** Концентрация растворов проб и толщина кюветы должна быть такими, чтобы оптическая плотность находилась в пределах 0,2 - 3,0
- 3** Исследуется только та часть спектра, которая определяется положительной интенсивностью

Рисунок 2.3 – Основные условия регистрации электронных спектров поглощения

Методика подготовки растворов приведена на Рисунке 2.4.

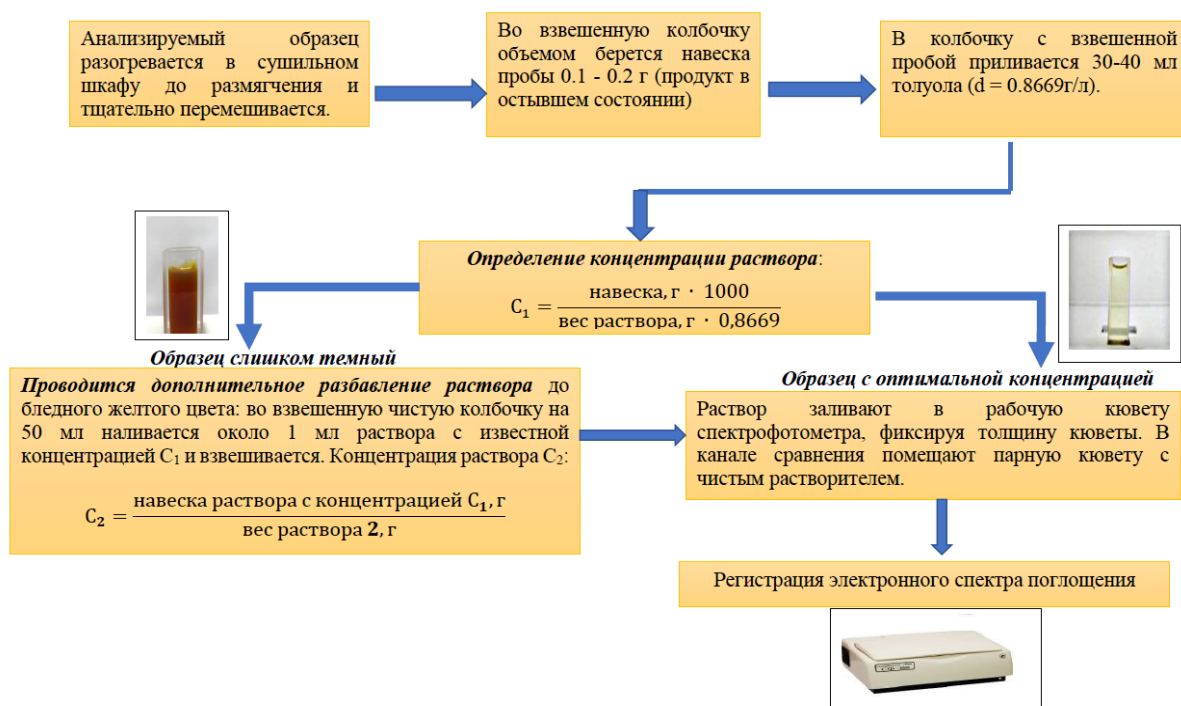


Рисунок 2.4 – Методика подготовки раствора исследуемого образца

Согласно схеме, представленной на Рисунке 2.4, методика пробоподготовки включает следующую последовательность операций:

1. При наличии необходимости образец подвергают термостатированию в сушильном шкафу до достижения пластифицированного состояния с последующим гомогенизированием посредством механического перемешивания.
2. В предварительно взвешенную мерную колбу с точно оттитрованной навеской исследуемого сырья вносят 30-40 мл химически чистого органического растворителя (толуол или бензол марки "х.ч.").
3. После достижения полной солюбилизации образца и оптимизации концентрации раствора осуществляют спектрофотометрическое исследование в ближней УФ и видимой областях спектра: подготовленный раствор трансферируют в измерительную кювету спектрофотометра, в референтный канал устанавливают кювету с чистым растворителем и регистрируют электронный спектр поглощения.

Регистрация электронных спектров поглощения осуществляется посредством фиксации значений оптической плотности в спектральном диапазоне 280–800 нм с дискретностью измерений 1–10 нм. Для количественной интерпретации спектрофотометрических данных коэффициент поглощения рассчитывается в соответствии с фундаментальным законом Бугера–Ламберта–Бера, математическая форма которого представлена ниже:

$$K = \frac{1}{CL} D \quad , \quad (2.1)$$

где D – оптическая плотность раствора (безразмерная величина);

K – удельный коэффициент поглощения, л/(г·см);

C – массовая концентрация анализируемого вещества, г/л;

L – толщина кюветы, см.

Для определения ФХС сырья и продуктов висбрекинга использована электронная феноменологическая спектроскопия (ЭФС), предложенная М.Ю. Доломатовым [125, 126]. На Рисунке 2.5 представлены основные отличия ЭФС от традиционных спектроскопических методов исследования.

1

В спектрах не выделяются отдельные полосы поглощения, а исследуется результирующий спектр системы как единое целое с применением эффектов "спектр-свойства" и "цвет-свойства"

2

Применяются "феноменологические" характеристики электронных спектров, как интегральные коэффициенты поглощения, отражения, интегральные силы осцилляторов, цветовые характеристики

3

Так как феноменологические характеристики отражают структуру простых сложных многокомпонентных веществ, то на основе эффектов "спектр-свойства" и "цвет-свойства" устанавливаются закономерности, связывающие ФХС (Z) веществ с феноменологическими характеристиками (Φ): $Z=f(Φ)$

Рисунок 2.5 – Отличие ЭФС от традиционных спектроскопических методов исследования

Основной задачей феноменологической спектроскопии является выявление корреляционных зависимостей между оптическими параметрами и физико-химическими свойствами многокомпонентных углеводородных систем (УВС) различной структурной организации [125-126].

В Таблице 2.7 приведены значения закономерности связи «спектр-свойство» для некоторых ФХС:

$$g = A + B \cdot K_{\lambda}, \quad (2.2)$$

где А и В – коэффициенты зависимости;

$K\lambda$ – коэффициент при длине волны λ .

Таблица 2.7 – Корреляционный анализ взаимосвязей спектроскопических характеристик и физико-химических свойств нефтей и нефтяных остатков

ФХС	НДС	Значения зависимости (2.2)	
		А, В	λ при которой берут значения k, нм
	Различные классы нефтяных остатков: прямогонные и вторичные	Для прямогонных остатков: $A=0,098$ и $B=2,474$ при. Для вторичных остатков: $A=2,996$ и $B=11,917$	Для прямогонных остатков 330-416 нм, наилучшее значение при $\lambda=370$ нм. Для вторичных остатков – 434-570 нм, наилучшее значение при $\lambda = 526$ нм
Коксуемость по Конрадсону, % масс.	Различные нефтяные остатки	$A=2,023$; $B=7,33$	455
Коксообразующая способность, % масс.	Нефтяные остатки для		
Молекулярная масса, а.м.е.	Различные нефтяные остатки	$A=356,25$; $B=1033,1855$	667
Энергии активации вязкого течения, кДж/моль	Различные нефтяные остатки	$A=1,041$; $B=19,88$	476

Определение еще одного важного свойства по электронным спектрам поглощения – коксообразующей способности, проводится через спектральный

коэффициент ΔK , который рассчитывается как разность коэффициентов поглощения K при 400 и 435 нм:

$$W_p = 441,35 \cdot \Delta K + 3,42, \quad (2.3)$$

где W_p – коксообразующая способность, % масс.

В рамках настоящего исследования для анализа многокомпонентных систем применен метод фотоколориметрии [126, 127]. Методология основана на установлении корреляционных зависимостей между физико-химическими свойствами (ФХС) исследуемых веществ и колориметрическими параметрами, определяемыми по цифровым изображениям проб. Количественная оценка осуществлялась через анализ координат цветового пространства RGB (R, G, B) и нормализованных координат цветности (r, g, b). Методика определения совокупности ФХС фотоколориметрией представлена на Рисунке 2.6.

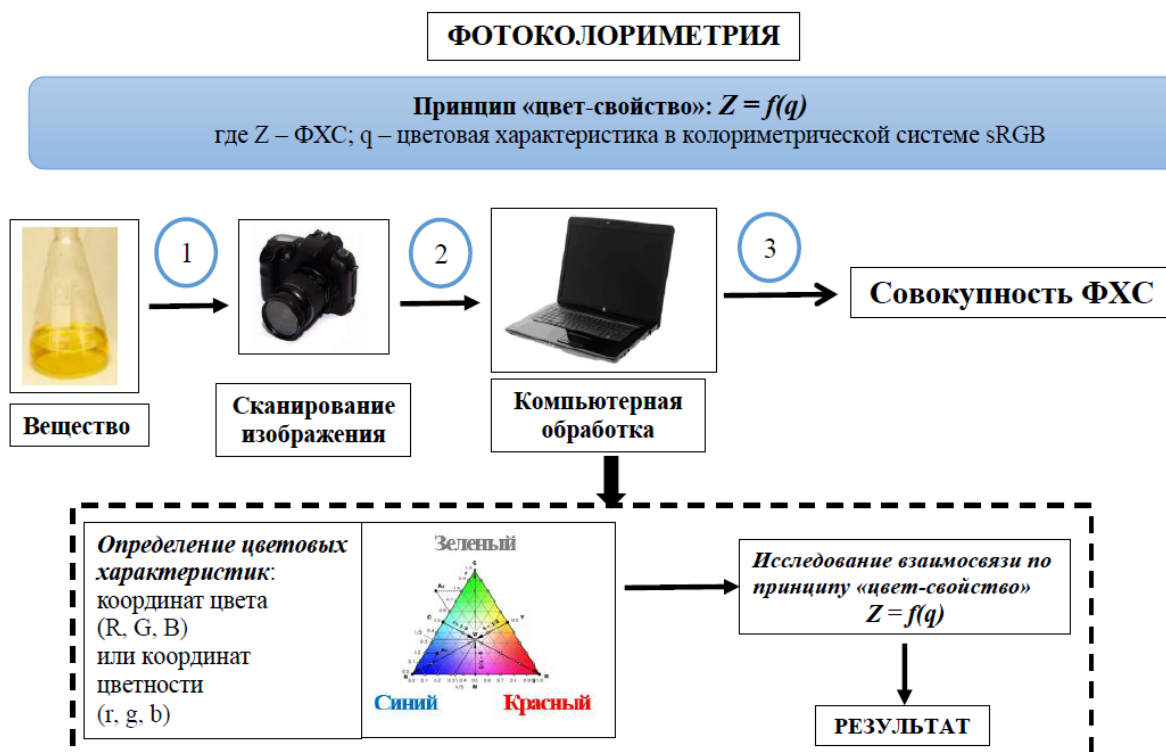


Рисунок 2.6 – Определения совокупности ФХС методом фотоколориметрией

Из Рисунка 2.6 видно, что данный метод состоит из трех основных этапов:

- 1) Сканирование изображения вещества.
- 2) Компьютерная обработка, включающая в себя определение цветовых характеристик и исследование закономерности связей ФХС и цветовых характеристик по принципу «цвет-свойство».
- 3) По результатам компьютерной обработки рассчитывается совокупность ФХС по цветовым характеристикам.

2.2.4 Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР- ^1H) и ИК-спектроскопия

В исследовании использован комплекс спектроскопических методов, включая электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ядерный магнитный резонанс протонов (^1H ЯМР) и инфракрасную спектроскопию.

По мнению Ф.Г. Унгера [61, 62], стабильные свободные радикалы могут образовываться по реакциям гомологического распада углеродных связей, ослабленных сопряжением с конденсированными ароматическими фрагментами в смолах и асфальтенах и полициклических ароматических углеводородах (ПАУ).

Количественное определение концентрации парамагнитных центров осуществляли методом ЭПР-спектрометрии. Методика основана на интеграции площадей сигналов ванадиловых и углеродных радикалов в спектрах ЭПР с последующей калибровкой по рубиновому эталону. Данный подход применим для широкого спектра углеводородных систем: от природных нефтей и тяжелых остатков до продуктов термолиза, включая пеки и технические углеводы.

Структурно-групповой анализ сырья и продуктов висбрекинга проводили методом ^1H ЯМР-спектроскопии. Интерпретация спектров протонного магнитного резонанса позволяет количественно оценить распределение водородсодержащих групп в ароматических циклах и алифатических фрагментах. При наличии данных

элементного анализа и значений молекулярных масс метод обеспечивает реконструкцию усредненной молекулярной структуры компонентов остатка.

ИК-спектроскопия позволяет получать сравнительные характеристики, дающие картину об особенностях и степени превращения сырья и продуктов его термokonденсации в процессах висбрекинга. Изначальное применение инфракрасной спектроскопии для количественного анализа нефтей и газойлевых фракций относится к 1956 году, когда Г.В. Брандэс впервые провел оценку процентного распределения углерода между ароматическими, нафтеновыми и парафиновыми структурными фрагментами. Дальнейшее развитие методики связано с исследованиями К.А. Фишера и А. Шрама [128], которые на основе анализа полос поглощения при 1600 и 720 см^{-1} установили закономерности распределения углеродных атомов в битумных системах. Полученные данные позволили представить структурную организацию асфальтенов в виде конденсированных полиароматических ядер, содержащих протяженные алкильные заместители и ограниченное количество нафтеновых циклов.

В Таблице 2.8 приведены пики ИК-спектров, характерные для нефтей и нефтяных фракций.

Таблица 2.8 – Характеристические частоты ИК-спектров нефтяных остатков

Функциональные группы соединений	Характеристические частоты
Алканы	3000-2845 см^{-1}
Конденсированные ароматические углеводороды	900-650 см^{-1}
Множество алкильных боковых цепей	сильные пики поглощения при 1460, 2853, 2923, 1380 и 2960 см^{-1} ,
-CH ₂ – метиленовая группа	пики поглощения при 1460 см-2920 см^{-1}
-CH ₃ - – метильная группа	1380 см^{-1}

Продолжение Таблицы 2.8

Пик изолированной ароматики C–H/aromaticC=C)	880 см ⁻¹ /1600 см ⁻¹
Пик C–H связи ароматических колец	3050 см ⁻¹
C–H ароматики	870, 810 ,745 см ⁻¹
Пик изолированных бензольных колец	880 см ⁻¹
Двойные связи бензольных колец	1600 см ⁻¹

Общая методика исследования образцов описанными выше спектроскопическими методами, а также марки приборов приведены в Таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Спектральные методы исследования

Метод	ФХС	Прибор, на котором проводили испытания	Методика	Исследуемые параметры
ЭПР	Концентрацию парамагнитных центров (ПМЦ)	ЭПР-спектрометр ESR-5000	Исследуемый образец в специальной кювете (ампуле/капилляре) помещается внутрь рабочего резонатора между полюсами электромагнитного спектрометра, где поступает электромагнитное СВЧ-излучение постоянной частоты. Условие резонанса достигается путем линейного измерения напряженности магнитного поля.	Площади ванадиловых и углеродных линий ЭПР спектров, относительно сигнала рубинового эталона: $P = \frac{S_c P_R}{S_R},$ где P – концентрация ПМЦ в исследуемом веществе, $спин/см^3$; S_c – площадь сигнала углеродных радикалов в исследуемом веществе
ЯМР- 1H спектроскопия (протонно магнитный резонанс – ПМР)	Количество различных типов водорода в ароматических структурах или в алифатических заместителях, «среднюю» структуру молекулы остатка	Спектрометр Bruker DRX400	Протон, помещенный в магнитное поле, начинает взаимодействовать не только с внешним магнитным полем, но и с постоянным полем, создаваемым магнитными ядрами и электронами молекул. Все это обуславливает химический сдвиг частот поглощенного ядрами атомов водорода магнитного поля относительно эталона. В качестве внутреннего стандарта используется тетраметилсилан в растворе $CDCl_3$ при комнатной температуре при частоте магнитного поля 80 МГц.	Основной исследуемый параметр – химический сдвиг относительно тетраметилсилана (ТМС). Распределение протонов определяется интегрированием H^1 -ЯМР спектров, а отнесение сигналов для химических сдвигов проводится по известным данным (Таблица 2.10).

Продолжение Таблицы 2.9

ИК-спектроскопия	Основные функциональные группы – сравнительные характеристики, отражающие степень превращения сырья и продукта	ИК-спектры определяются на ИК-Фурье-спектрометре ФТ-801 научно-производственной фирмы «Симекс» на приставке нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с алмазным кристаллом в области 400-4000 см ⁻¹	Метод нарушенного полного внутреннего отражения. На алмазную приставку (НПВО) наносят каплю исследуемого вещества (0,5-1 мл). Оптически модулированный поток падает на образец, частично проникает в него и поглощается в определённом диапазоне длин волн. Таким образом, отражение оказывается не полным, а нарушенным полным внутренним отражением.	Фиксируется интенсивность, характеризующая меру отраженного или прошедшего излучения, а также коэффициент пропускания вещества.
------------------	--	--	--	---

Таблица 2.10 – Распределение протонов по значениям интегрирования ^1H -ЯМР спектров

Распределение протонов, по хим. сдвигу относительно ТМС в ppm	Группы, содержащие данное распределение протонов
0–1,0	Метильные группы, не связанные с ароматическими кольцами или находящиеся к ним в γ -положении и далее (H_γ)
1,0–2,0	Метильные, метиленовые и метиновые группы, находящиеся в β -положении по отношению к ароматическому кольцу и двойной связи, а также метиленовые группы в насыщенных структурах (H_β)
2,0–4,4	Все алкильные группы в α -положениях при ароматических кольцах и двойных связях (H_α)
4,5–6,7	Олефиновые структуры ($\text{H}_{\text{олеф}}$)
6,7–10,0	Ароматические группы ($\text{H}_{\text{ар}}$)

2.2.5 Метод ТГА и ДТА

Термогравиметрический анализ (ТГА) – современный метод определения термостабильности нефтяных дисперсных систем путем нагревания навески вещества в неизотермическом режиме с постоянной скоростью нагрева.

Термогравиметрический анализ (ТГА) в рамках настоящего исследования выполняли на анализаторе TG209F3 производства NETZSCH с целью оценки термической стабильности исходного сырья и продуктов процесса висбрекинга. Эксперимент проводили в динамическом режиме в атмосфере инертного газа (аргон) с объемным расходом 60 мл/мин. Навески образцов массой 7-15 мг подвергали нагреву в диапазоне от комнатной температуры до 1000°C с постоянной скоростью 5-10°C/мин.

2.2.6 Статистическая оценка воспроизводимости и достоверности экспериментальных данных

Для верификации результатов и исключения грубых погрешностей проведен статистический анализ экспериментальных данных с расчетом следующих параметров:

- среднееквадратичное (стандартное) отклонение;
- доверительный интервал для заданного уровня значимости;
- коэффициент вариации.

Результаты статистической обработки представлены в таблице 2.11.

Таблица 2.11 – Параметры статистического анализа экспериментальных данных

Параметр	Методика определения	Формула
Среднее квадратичное отклонение	Используется правило «трех сигм»: разность каждого значения исследуемой величины и среднеарифметического этой величины должно быть меньше, чем $3 \cdot \sigma$ (среднее квадратичное отклонение), т.е. $(x_i - \bar{x}) \leq 3 \cdot \sigma$.	$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$ где x_i – каждое из значений величины; $\bar{x}$ – среднее арифметическое значение; n – число произведенных измерений.
Доверительный интервал		$E = \pm S \cdot t,$ где $S = \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$, σ – среднее квадратичное отклонение, N – число экспериментов; t – критерий Стьюдента при степени свободы, равной числу экспериментов и доверительной вероятности 0,95 или 0,99.
Коэффициент вариации	В инженерной технологической практике модель считается адекватной, если $E < 1-10\%$.	$K_{var} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100\%,$ где $\bar{x}$ – среднеарифметическое значение исследуемой величины.

Регрессионный анализ экспериментальных данных выполнен с применением пакета статистического анализа MS Excel. Используемый программный комплекс предоставляет возможности проведения как однофакторного, так и многофакторного регрессионного анализа на основе метода наименьших квадратов.

Выводы к главе 2

В Главе 2 приведены основные характеристики качества сырья для процесса висбрекинга – нефтяные остатки высокосмолистых нефтей ООО «ЛУКОЙЛ-УНП» Усинской, Тэбукской и Ярегской нефти.

В работе применен комплекс стандартизированных и инструментальных аналитических методов, включая электронную абсорбционную спектроскопию, феноменологическую электронную спектроскопию и колориметрический анализ. Исследование дополнено методами ИК-Фурье спектроскопии с использованием алмазной приставки полного внутреннего отражения (ATR), ЭПР и ЯМР-спектроскопией, а также современной термогравиметрической методикой (ТГА). Указанный комплекс методов обеспечивает детальную характеристику химических превращений, протекающих в процессе висбрекинга.

Обработка экспериментальных данных выполнена с применением специализированного программного обеспечения и стандартных статистических методов анализа.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССА ВИСБРЕКИНГА ГУДРОНА

3.1 Характеристики сырья и продуктов висбрекинга

Как известно, квалифицированный подбор соотношения компонентов сырья висбрекинга, оптимизация условий и последовательность их смешения позволяют создавать сырьевые композиции, обеспечивающие оптимальные результаты их термообработки: высокую конверсию, пониженное закоксовывание оборудования и высокое качество получаемых продуктов.

В соответствии с [129], обобщенный показатель пригодности сырья к переработке – K_r , определяемый по формуле:

$$K_r = \frac{a}{q+b}, \quad (3.1)$$

где a , b – эмпирические константы: $a=65,185$; $b=5,81$;

q – Коксуемость по Конрадсону, % масс.

K_r – фактор пригодности.

Используя Таблицу 2.2, получаем, что фактор пригодности использования в качестве сырья гудрона Усинской нефти равен 3,37, что меньше 4. Это, по мнению авторов [46], свидетельствует о сложности крекирования. Разбавление гудрона приводит к повышению фактора до 4,04, что свидетельствует о пригодности такого сырья для процесса висбрекинга.

Приведенные данные свидетельствуют, что исходный гудрон как сырье установки висбрекинга является сложным для переработки, а также недостаточно

стабильным. Поэтому необходимы разбавители, увеличивающие стабильность сырья.

В качестве разбавителей исходного сырья, остатка висбрекинга и компонентов топочного мазута в условиях завода используются дистиллятные фракции: затемненный продукт, легкий вакуумный газойль с АВТ, атмосферный газойль с АТ и легкий газойль висбрекинга, характеристика которых приведена в таблице 2.4.

Были исследованы физико-химические свойства остатка висбрекинга с промышленной установки висбрекинга (Таблица 3.1), а также фракционный состав остатка.

Таблица 3.1 – Характеристика остатка висбрекинга

Наименование показателей	Значение показателей
Плотность при 20°C, г/дм ³	0,9904
Коксуемость по Кондрадсону, % масс.	7,7
Содержание серы, % масс.	1,62
Условная вязкость при 100°C	19,66
Групповой углеводородный состав, % масс.:	
- парафино-нафтеновые углеводороды	29,9
- ароматические углеводороды, в т.ч.:	45,4
- легкие	13,2
- средние	6,1
- тяжелые (полициклические)	26,1
- смолы, в т.ч.:	21,1
- бензольные	9,2
- спиртобензольные	11,9
- асфальтены	3,6

В Таблице 3.2 приведена разгонка по ИТК и плотность фракций остатка висбрекинга.

По сравнению с исходным гудроном остаток висбрекинга имеет несколько меньшую плотность за счет содержания в нем большего количества фракций, выкипающих до 360°C, но тем не менее имеет большую коксуемость при меньшем

содержании фракций, выкипающих выше 500°C, которая, по-видимому, обусловлена структурно-химическими факторами.

Таблица 3.2 – Разгонка по ИТК и плотности узких фракций остатка висбрекинга

Фракция	Выход, % масс.		Плотность, г/см ³
	Фракции	Общий	
Температура начала кипения – 323°С			
НК-360	2,47	2,47	0,8482
360-380	1,27	3,74	0,8777
380-400	2,47	6,21	0,8862
400-420	5,53	11,74	0,8991
420-440	7,75	19,49	0,9211
440-480	5,53	25,02	0,9417
480-500	5,09	30,11	0,9495
>500	69,89	100,0	1,0336

Фактор стабильности остатка висбрекинга, вычисленный по формуле (3.2) по данным Таблицы 3.1, оказался равным 0,12, т.е. меньшим, чем у исходного гудрона.

3.2 Разработка методики определения фактора общего потенциального осадка сырья висбрекинга по колориметрическим характеристикам

Как отмечалось в Главе 2, определение характеристики фазовой стабильности коллоидной НДС общего потенциального осадка (ОПО) по ГОСТ 33360-2015 является трудоемкой задачей. Поэтому требуются более простые методики.

Целью данной части работы является разработка колориметрической методики определения ОПО на основе установления взаимосвязи между

количеством ОПО и цветовыми характеристиками осадка в цветовой системе RGB на хлопчатобумажном фильтре [130].

Учитывая, что в остаточном сырье осадок в основном включает в себя нефтяные асфальтены и некоторое количество высокомолекулярных смол, а также механических примесей, поверхностная плотность осадка на фильтре будет определяться количеством осажденных асфальтенов. Поэтому по мере увеличения поверхностной плотности адсорбированных на фильтре асфальтенов будут изменяться их оптические свойства, такие как коэффициенты отражения и цветовые характеристики в различных колориметрических системах. Из теории известно, что колориметрические измерения цветовых характеристик осадка основывались на законе Грассмана [131]. Согласно этому закону, каждый цвет может быть выражен через три линейно независимых составляющих: красную, зеленую и синюю:

$$F = rR + gG + bB, \quad (3.2)$$

где F – результирующий поток цветного излучения,

R, G, B – потоки излучений красного, зеленого, синего линейно независимых цветов от стандартных источников в колориметрической системе sRGB.

r, g, b – постоянные коэффициенты, характеризующие вклад каждого составляющего цвета, так называемые трехцветные координаты.

Система sRGB представляет собой развитие системы RGB, разработанной в 1996 году фирмой Microsoft для стандартизации цветовых параметров изображений в различных мониторах и цифровой аппаратуре.

Для решения задачи определения трехцветных координат образцы осадка (Таблица 3.1), полученные осаждением на фильтровальной бумаге, предварительно высушивались при температуре 40°C и затем сканировались на планшетном сканере с разрешающей способностью не менее 600 dpi. Полученные

изображения через кабель USB подавались на компьютер и обрабатывались в редакторе ColorAverS в среде Windows. Затем усредненные по площади изображения осадков анализировались в колориметрической системе sRGB с определением красной (R_{sRGB}), зеленой (G_{sRGB}) и синей (B_{sRGB}) составляющих цвета. Учитывая, что спектр отражения асфальтенов, как соединений, имеющих широкий спектр поглощения, смещен в красную область, наиболее информативной является красная составляющая цвета, на которой ошибка за счет рэлеевского рассеяния излучения минимальна. Данные для относительной величины ОПО красной составляющей цвета приведены в Таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Исходные данные

№ образца	ОПО	lnОПО	R_{sRGB}	$R_{sRGB}^{0,13}$
1	0,068	-2,69	24	1,51
2	0,082	-2,50	7	1,63
3	0,113	-2,18	3	1,32
4	0,17	-1,77	2	1,09
5	0,14	-1,97	7	1,29
6	0,1	-2,30	17	1,45
7	0,18	-2,21	7	1,29
8	0,091	-1,83	7	1,29
9	0,093	-1,83	5	1,23
10	0,11	-1,90	3	1,15
11	0,089	-2,70	40	1,62

Если плотность окрашенного осадка асфальтенов распределена на поверхности материала фильтра равномерно, можно допустить, что функция коэффициента отражения подчиняется закону Гуревича-Кубелки-Мунка:

$$F=K/S, \quad (3.3)$$

$$K/S = (1-\beta)^2 / (2\beta), \quad (3.4)$$

где K – коэффициент поглощения слоя, сорбированного на твердом образце;
 S – коэффициент рассеяния;
 β – коэффициент отражения.

При выполнении закона Бугера-Ламберга-Бера:

$$\frac{K}{S} = f_0 + \alpha C, \quad (3.5)$$

где C – концентрация асфальтенов.

$$f_0 = \frac{K_0}{S_0}, \quad (3.6)$$

где K_0, S_0 – коэффициент поглощения и отражения неокрашенного фильтра.

В идеальных условиях насыщенность и светлота цвета прямо пропорциональны его концентрации на волокне, а координаты цвета не изменяются. В нашем случае интенсивность рассеяния видимого света будет изменяться, поскольку асфальтены являются гетерогенными полициклическими соединениями с высокой энергией межмолекулярного взаимодействия и образуют ассоциаты, которые, в свою очередь, группируются в агрегаты из ассоциатов. В результате этого явления коэффициент отражения и рассеяния становится зависимым от концентрации, и формула (3.5) не может описать влияние концентрации на отражающую способность материала. Более того, с изменением коэффициента рассеяния и отражения координаты цвета становятся зависимыми от концентрации, поэтому закон Грассмана необходимо корректировать с учетом концентрации сорбированного осадка.

Разработана математическая модель формирования цвета осадка. В основе модели лежит предположение, что между координатами цвета и концентрацией осадка в этих условиях устанавливается нелинейная связь, т.е.

$$R_{sRGB} = z C^f, \quad (3.7)$$

где f – коэффициент, который характеризует нелинейность изменения координаты цвета из-за однородности сорбции вследствие упомянутых эффектов ассоциации асфальтенов (характеристика фрактальности);

z – коэффициент пропорциональности.

Из (3.7) следует, что

$$C = a R_{sRGB}^f, \quad (3.8)$$

где $a = 1/z^f$.

Далее предположим, что малый прирост количества ОПО (dm_s) будет пропорционален концентрации асфальтенов dC и исходному количеству накопленного осадка m_s . Тогда имеем:

$$dm_s = \beta \cdot m_s dC, \quad (3.9)$$

где β – коэффициент пропорциональности.

На основании (3.9) имеем простое дифференциальное уравнение (3.10):

$$\frac{dm_s}{dC} = \beta m_s, \quad (3.10)$$

Разделяя переменные, интегрируя, имеем:

$$\int_{m_{s0}}^{m_s} \frac{dm_s}{m_s} = \beta \int_0^C dC, \quad (3.11)$$

$$m_s = m_{s0} e^{\beta \cdot C}, \quad (3.12)$$

где m_s – количество общего потенциального осадка (ОПО).

Подставляя (3.6) в (3.10), имеем:

$$m_s = m_{s0} \cdot e^{k \cdot R^f}, \quad (3.13)$$

где R – колориметрическая координата красного цвета в системе sRGB (Таблица 3.3);

k – произведение констант a и β .

По-видимому, величина константы m соответствует фрактальной размерности структуры осадка на бумажном фильтре.

Нами проведена обработка результатов экспериментальных данных Таблицы 1 для проверки связи величины ОПО с колориметрическими характеристиками осадка.

Согласно зависимости (3.12), в логарифмических координатах имеем:

$$\ln m_s = \ln m_{s0} + k \cdot R_{sRGB}^{1/f}. \quad (3.14)$$

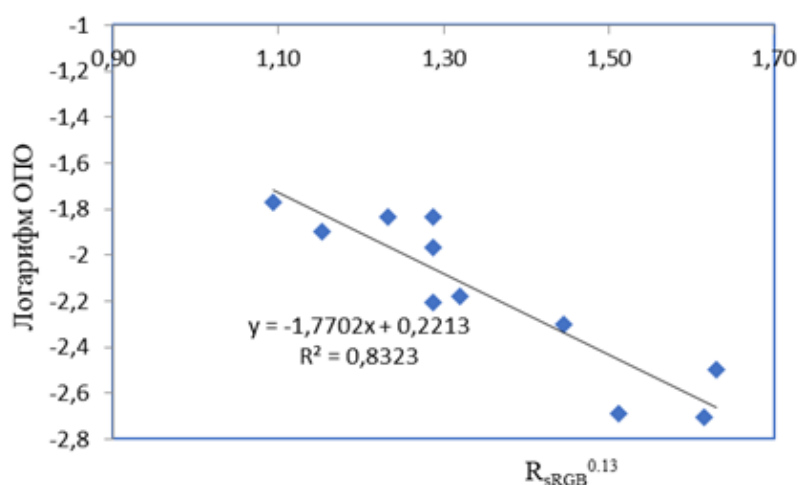
Перепишем (3.15) в более простом виде

$$y = a_0 + a_1 R_{sRGB}^{1/f}, \quad (3.15)$$

y – логарифм ОПО;

a_0, a_1 – эмпирические коэффициенты.

Коэффициенты уравнения и константу $1/f$ ищем методом наименьших квадратов и методом итераций, перебирая значения таким образом, чтобы обеспечить наилучший коэффициент корреляций в зависимости (3.15). На Рисунке 3.1 приведены соответствующие значения, обеспечивающие наилучший коэффициент детерминации $R^2=0,83$ и коэффициент корреляции $R=0,91$ при $1/f=0,13$, соответственно.



Координаты красного цвета в системе sRGB

Рисунок 3.1 – Зависимость логарифма значений общего потенциального осадка от красной координаты цвета в системе sRGB при показателе фрактальности $n=0,13$

В результате численного расчета установлены константы уравнения (3.14) Таблица 3.4. Соответствующие константы (3.14) равны: $a=-1,7702$, $b=0,2213$, $m=0,13$.

Таблица 3.4 – Значения обработки статистических данных зависимости (3.15)

Коэффициенты зависимостей			Коэффициент корреляции, R	Средняя абсолютная погрешность, % масс.
a	β	m	0,91	0,02
-1,7702,	0,2213	0,13		

В Таблице 3.5 приведено сопоставление адекватности расчетов по зависимости (3.4) и эксперименту по ГОСТ 33360-2015 для ОПО.

Таблица 3.5 – Сопоставление адекватности расчетов по зависимости (3.12) и эксперименту по ГОСТ 33360-2015 для ОПО

№ образца	ОПО		Абс. отклонение, %
	ГОСТ 33360-2015	По зависимости (10)	
1	0,068	0,09	0,02
2	0,082	0,07	0,01
3	0,113	0,12	0,01
4	0,17	0,18	0,01
5	0,14	0,13	0,01
6	0,1	0,10	0,00
7	0,18	0,13	0,05
8	0,091	0,13	0,04
9	0,093	0,14	0,05
10	0,11	0,16	0,05

11	0,089	0,07	0,02
Среднее значение			0,02

Средняя абсолютная ошибка, равная 0,02% масс., свидетельствует об адекватности зависимости (3.12). Таким образом, существует возможность прогнозирования ОПО методом колориметрии. Преимуществом является сокращение времени определения за счет исключения операций взвешивания.

3.3 Исследование фазовой стабильности сырья и продуктов висбрекинга

В Таблице 3.6 даны характеристики гудрона, сырья и остатка ВБО, а также мазута узла смешения, полученные стандартными и предлагаемыми методиками.

Таблица 3.6 – Изменение качественных характеристик остатков на установке висбрекинга

Наименование показателей	Гудрон АВТ	Сырье установки висбрекинга	Висбрекинг -остаток	Мазут (узел смешивания)
Вязкость кинематическая при 100°C, мм ² /с	2575	445	98,8	49,1
ОПО, %	0,14	0,12	0,10	0,0
Смолы, % масс.	26,9	25,2	17,1	18,5
Асфальтены, % масс.	4,0	3,5	2,3	2,8
Парафино-нафтоновые, % масс.	14,6	25,2	29,4	36,3
Ароматические углеводороды, % масс.	54,5	46,1	49,2	45,2
Сумма парафинов и асфальтенов, % масс.	18,6	28,7	31,7	39,1

Результаты, приведенные в Таблице 3.6, получены на установке висбрекинга ООО «ЛУКОЙЛ-УНП» в условиях устойчивого поступления на установку АВТ Усинской высокопарафинистой нефти. Данные получены усреднением 20-25 образцов, отобранных в течение рабочей недели.

В Таблице 3.6 приведены некоторые качественные характеристики остатков, отобранных на установке висбрекинга в одно время. Как видно из приведенных данных, все остатки содержат от 3 до 4% масс. асфальтенов, определенных по методу ЖВХ, 45-55% масс. ароматических и 15-35% масс. парафино-нафтяных углеводородов. Представленные данные свидетельствуют о том, что в высокопарафинистых нефтях с увеличением количества асфальтенов стабильность системы уменьшается, т.к. асфальтены оказывают существенное влияние на ОПО.

Как следует из приведенных данных, на свойства и стабильность сырья и продуктов влияют разбавители гудрона и остатка (Таблица 2.4). Так, использование в качестве разбавителя гудрона первой вакуумной фракции установки АВТ, с одной стороны, снижает вязкость, с другой стороны, сильно повышает коксуемость остатка за счет добавления ароматических углеводородов и смол в реакционную массу, составляющих 29,8% масс. и 4,6% масс. соответственно.

Усинская нефть является высокопарафинистой, вследствие чего получаемые из этой нефти гудроны также должны быть парафинистыми. Для подтверждения данного положения одновременно были отобраны гудрон с АВТ, исходное сырье висбрекинга, остаток висбрекинга и товарный топочный мазут с узла смешения, которые были проанализированы с использованием стандартных методов анализа, обычно принятых в практике аналитических лабораторий нефтеперерабатывающих заводов. Кроме того, была установлена интересная закономерность, что с ростом суммы парафинов и асфальтенов, которые являются веществами-антагонистами (парафины являются осадителями асфальтенов), стабильность системы возрастает, что, по-видимому, объясняется особенностями межмолекулярного взаимодействия сложных структурных единиц в НДС.

Поэтому для более детального изучения процесса висбрекинга необходимо исследование структурно-химических особенностей сырья и продуктов висбрекинга инструментальными методами.

3.4 Хроматографическое исследование газов висбрекинга

Для определения состава газов висбрекинга были использованы газовый хроматограф Кристалл 200М с детектором ДТП и насадочная колонка Мss 316 с дибутилфталатом на сферохроме.

Углеводороды C1-C6 идентифицировались по ГОСТ 9965, который позволяет проводить анализ с точностью до 0,01%. Средний состав газов процесса висбрекинга по усредненным данным трех параллельных измерений был изучен методами газовой хроматографии. Результаты исследования приведены в Таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Характеристика газа висбрекинга

Газ	Содержание, % масс.
Водород	3,35
Сероводород	1,28
Метан	40,91
Этан	18,26
Пропан	14,95
Пропилен	4,10
i -бутан	2,36
n-бутан	6,62
i+α-бутилены	1,23
Цис+транс-бутилены	1,21

Продолжение Таблицы 3.7

i -пентан	0,74
n-пентан	0,78
Пентен-1	0,66
2-метилбутен-1	1,72
Пентен-2	0,33
2-метилбутен-2	0,29
C ₆ ⁺	1,21
Итого	100,00

Как следует из приведенных результатов, максимальное количество газов составляют предельные углеводороды: метан, этан, пропан, причем $\text{CH}_4 > \text{C}_2\text{H}_6 > \text{C}_3\text{H}_8$. Сумма этих газов составляет 74,12% масс. Таким образом, можно сделать вывод о парафинистости сырья и преобладающем крекинге парафиновых структур с числом атомов углерода от 1 до 3. Дальнейшие выводы о химизме висбрекинга возможны с применением инструментальных спектроскопических методов [132].

3.5 Структурно-химические особенности сырья и продуктов висбрекинга

3.5.1 Исследование сырья и продуктов висбрекинга ИК-Фурье-спектроскопией

ИК-спектры исходного гудрона, сырья и остатка висбрекинга, приведенные на рисунках 3.2-3.4, имеют общие пики, свидетельствующие о близкой природе молекул. Для всех объектов исследования характерны пики в областях 690-900 см⁻¹ и 3030 см⁻¹, соответствующие деформационным колебаниям и валентным

колебаниям ароматических $C_{Ar}-H$ связей аренов. Имеются пики в области 1600-1575 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям ароматического кольца. При увеличении числа ароматических колец пик 3030 cm^{-1} смещается к пику 3080 cm^{-1} . Кроме того, имеются пики, характерные для $C-H$ связей в алканах, – валентные 2975-2860 cm^{-1} (сильн.) и деформационные 1470-1430 cm^{-1} (средн.), 1380-1370 cm^{-1} (сильн.), соответствующие метильной ($-CH_3$) и метиленовой ($-CH_2-$) группам.

Спектры сырья висбрекинга, по сравнению с ВБО, имеют более выраженные интенсивности содержания парафиновых групп и ароматических связей, что свидетельствует о деструкции углерод-углеродных связей парафинов и молекул смол.

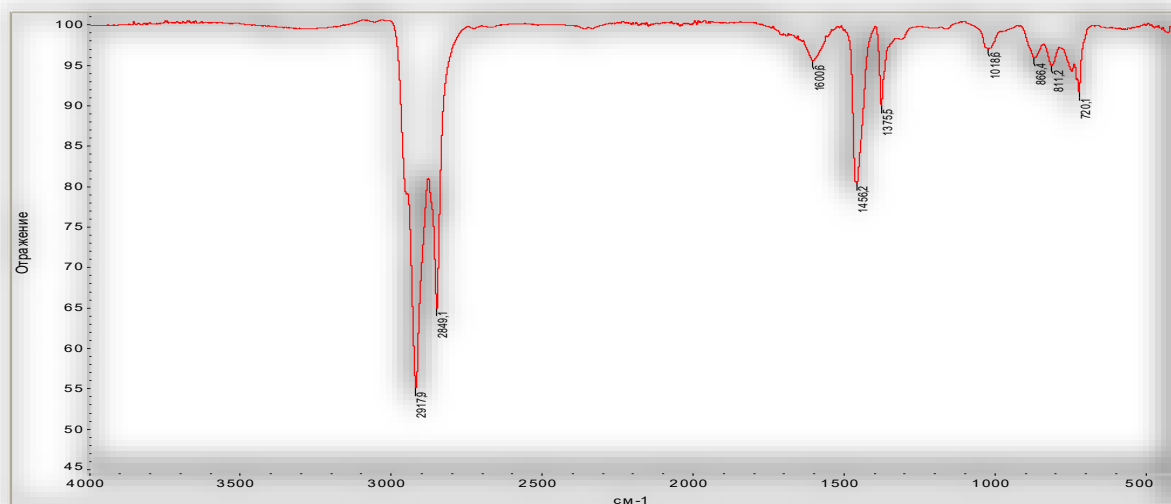


Рисунок 3.2 – ИК-спектр гудрона АВТ

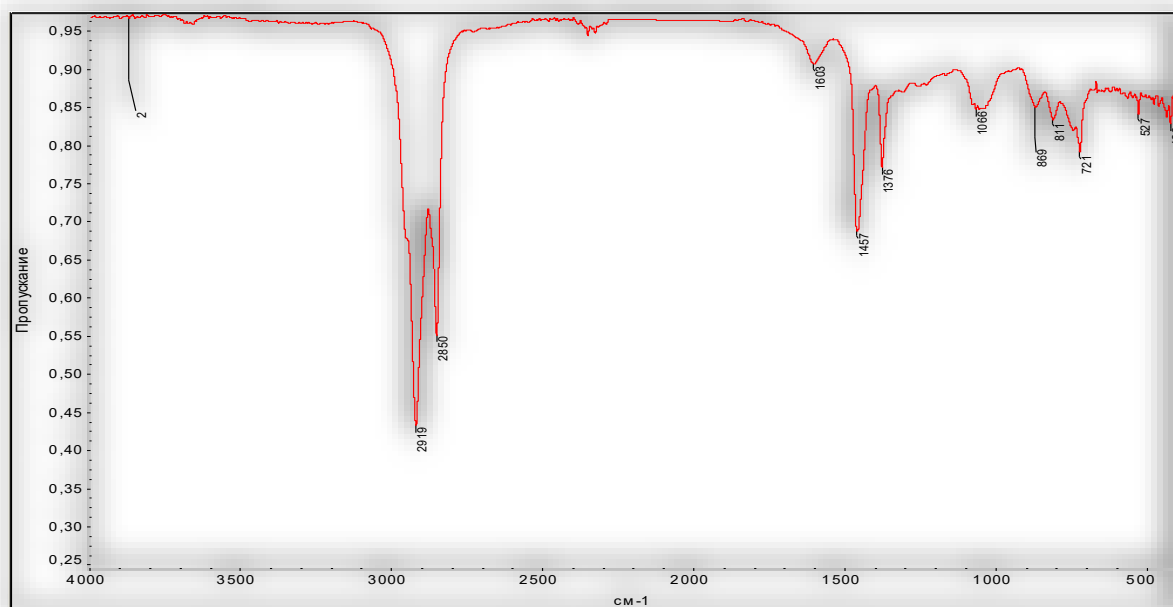


Рисунок 3.3 – ИК-спектр сырья висбрекинга

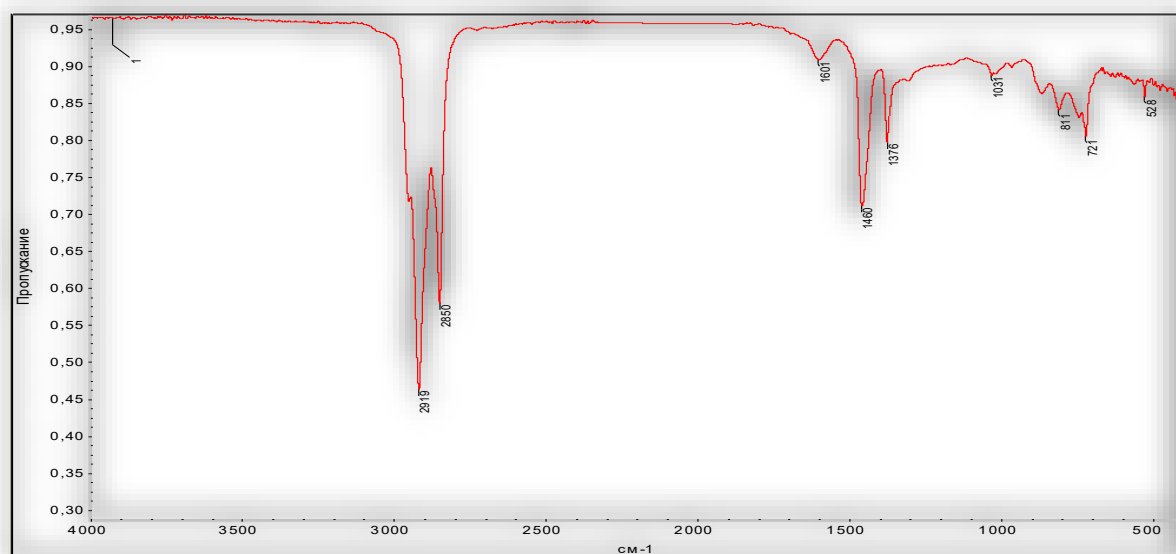
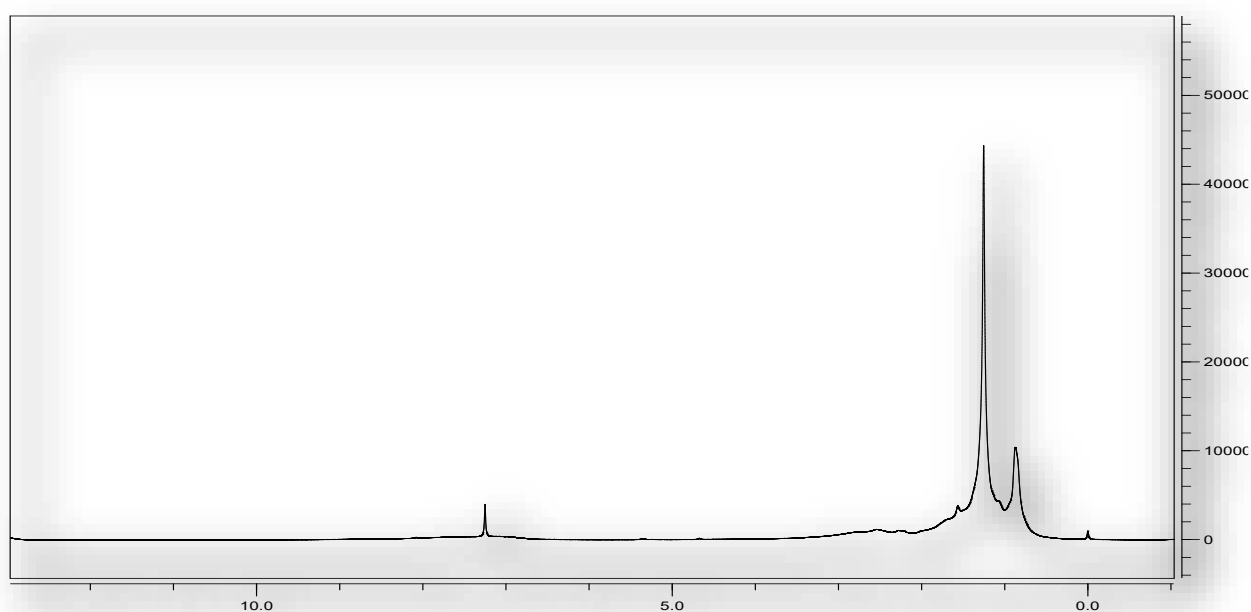


Рисунок 3.4 – ИК-спектр остатка висбрекинга

Таким образом, из ИК-спектров следует, что количество насыщенных связей и парафино-нафthenовых соединений остается высоким, поэтому необходимо повышать стабильность остатка висбрекинга.

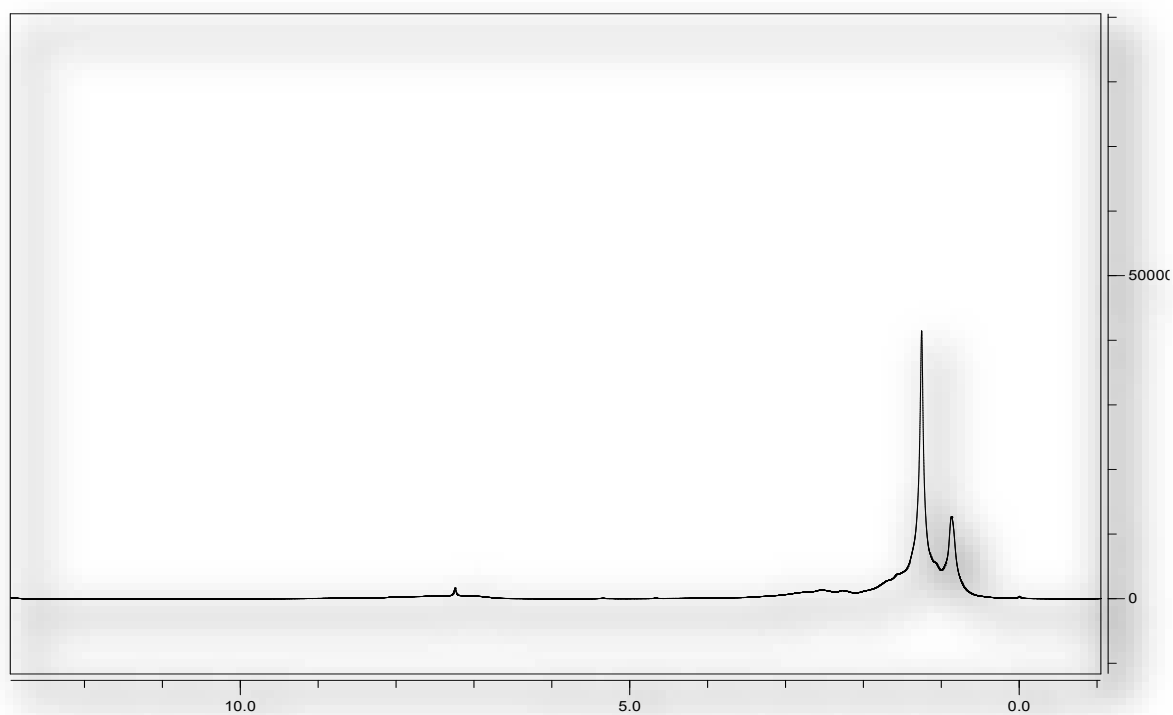
3.5.2 Исследование сырья и продуктов висбрекинга методом ПМР

Спектры ПМР (H^1 -ЯМР) позволяют количественно оценить различные типы структурных групп органических соединений, содержащих водород, в сырье и продуктах висбрекинга по химическому сдвигу относительно внутреннего стандарта при комнатной температуре. Анализ показал, что во всех образцах имеется алифатические группы, что подтверждает парафинистый характер продуктов и согласуется с данными Разделов 3.1-3.3. Имеется небольшое количество ароматического водорода (6-7% от общего количества водорода), в пробе остатка висбрекинга содержится 3% олефинового водорода и несколько больше водорода в α -положении (H_α) к двойным связям или ароматическим кольцам (Рисунки 3.5-3.7).



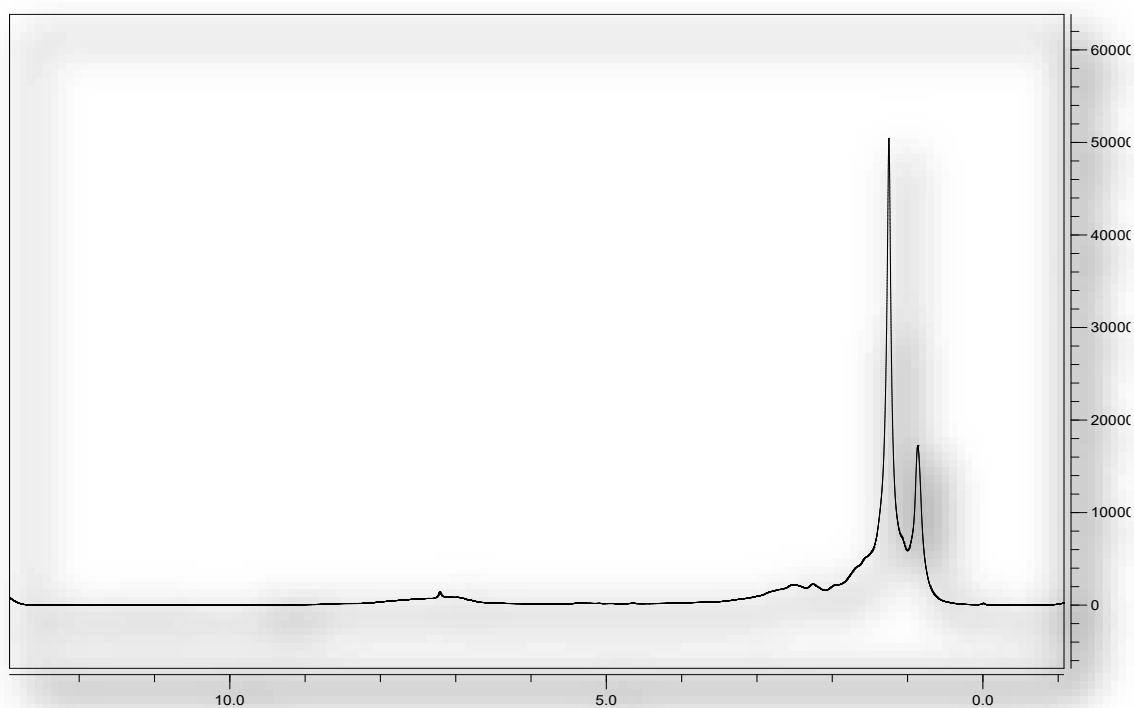
Химический сдвиг ppm

Рисунок 3.5 – Спектр ПМР для гудрона с АВТ



Химический сдвиг ppm

Рисунок 3.6 – Спектр ПМР для сырья висбрекинга



Химический сдвиг ppm

Рисунок 3.7 – Спектр ПМР для остатка висбрекинга

Количественное распределение водорода (Таблица 3.8) определяется интегрированием ПМР-спектров.

Таблица 3.8 – Распределение водорода в образцах

Образец	H _γ , %	H _β , %	H _α , %	H _{olef} , %	H _{ar} , %
Гудрон АВТ	19	62	13	0	6
Сырье висбрекинга	20	61	13	0	6
ВБО висбрекинга	18	57	15	3	7
Мазут узел смешения	20	60	13	1	6

По сравнению с гудроном и сырьем продукты висбрекинга имеют большее число ароматических соединений и смол, способных формировать кокс, и содержат небольшое количество непредельных соединений, что согласуется с более повышенной коксумостью ВБО – 18% масс. против 14% масс. у гудрона. Кроме того, в процессе висбрекинга снижается количество алифатических цепей в α-, β- и γ-положениях относительно бензольных колец, что согласуется с данными ИК-спектроскопии и газовой хроматографии.

В Таблице 3.9 приведены структурные параметры «средних молекул» сырья и продуктов процесса висбрекинга.

Таблица 3.9 – Структурные параметры сырья и продуктов висбрекинга

Наименование	Обозначение	Продукты			
		Гудрон	Сырье установки висбрекинга	Остаток висбрекинга	Товарный мазут
Молекулярная масса по данным ПМР	Мм	894	721	520	475
Содержание, % масс.:					
углерод	С	85,95	85,45	85,90	86,0
водород	Н	10,50	11,25	11,35	11,0
Структурные параметры:					
- среднее число атомов углерода					
в алкильном заместителе	n	8,2	8,23	7,0	8,15
- количество углерода в ароматических структурах	C _А	27,52	22,63	26,04	25,54
- фактор ароматичности	f _а	0,32	0,26	0,30	0,30
- % содержания заместителей ароматических колец	%AS	51,67	86,10	51,14	51,63
- количество атомов ароматического углерода в средней молекуле	#C _а	20,50	13,60	11,28	10,11
- среднее число ароматических колец в молекуле	R _А	5,43	2,76	2,42	2,81
- среднее число нафтеновых колец в молекуле	R _Н	2,35	3,56	1,43	1,27
- количество алкильных заместителей в молекуле	R _с	6,02	8,69	4,32	3,35

Результаты ПМР-спектроскопии согласуются с взглядом на процесс висбрекинга, как на неглубокий крекинг, приводящий к снижению среднего числа ароматических колец в молекуле за счет деструкции мостиковых насыщенных связей между ароматическими фрагментами в смолах и асфальтенах. Кроме того,

количество длинных алкильных цепочек в молекулах аренов и парафиновых фракций также снижается за счет процессов деструкции в условиях висбрекинга. Ароматические углеводороды с короткими боковыми цепями обладают наибольшей термической устойчивостью, что приводит к обогащению получаемых продуктов ароматическими углеводородами. Арены с длинными боковыми цепями легко подвергаются крекингу с образованием соединений с короткими алкильными цепями. Нафтеновые углеводороды могут образовывать как ароматические углеводороды (дегидрирование колец), так и непредельные углеводороды путем разрыва кольца. В общем, полученные результаты указывают на высокую парафинистость ВБО и согласуются с другими методами анализа.

3.5.3 Исследование сырья и продуктов висбрекинга методом ТГА

Метод ТГА позволяет исследовать термостабильность объектов исследования по соответствующей потере массы при неизотермическом нагреве в инертной среде (Рисунки 3.8 – 3.10). В Таблице 3.10 для всех образцов приведены соответствующие потери массы (ТГ) при 300°C и 400°C, коксового остатка при 800°C и выхода кокса при 400°C. Эти данные дают информацию о содержании легких фракций в образцах, коксообразующей способности исходного образца и тяжелой части образца (выход кокса из остатка при нагреве до 400°C рассчитан относительно коксового остатка при 850°C).

Из кривых ТГА и Таблицы 3.9 видно, что наиболее низкую коксообразующую способность имеет тяжелая часть гудрона.

Потеря массы гудрона представляет собой одностадийный процесс с одним максимумом скорости потери массы около 460°C. Термогравиметрические кривые остальных образцов имеют двухстадийный характер: первая стадия с максимумом скорости потери массы около 300°C соответствует испарению легких фракций, вторая стадия с максимумом скорости потери массы около 460°C – потере более тяжелых фракций.

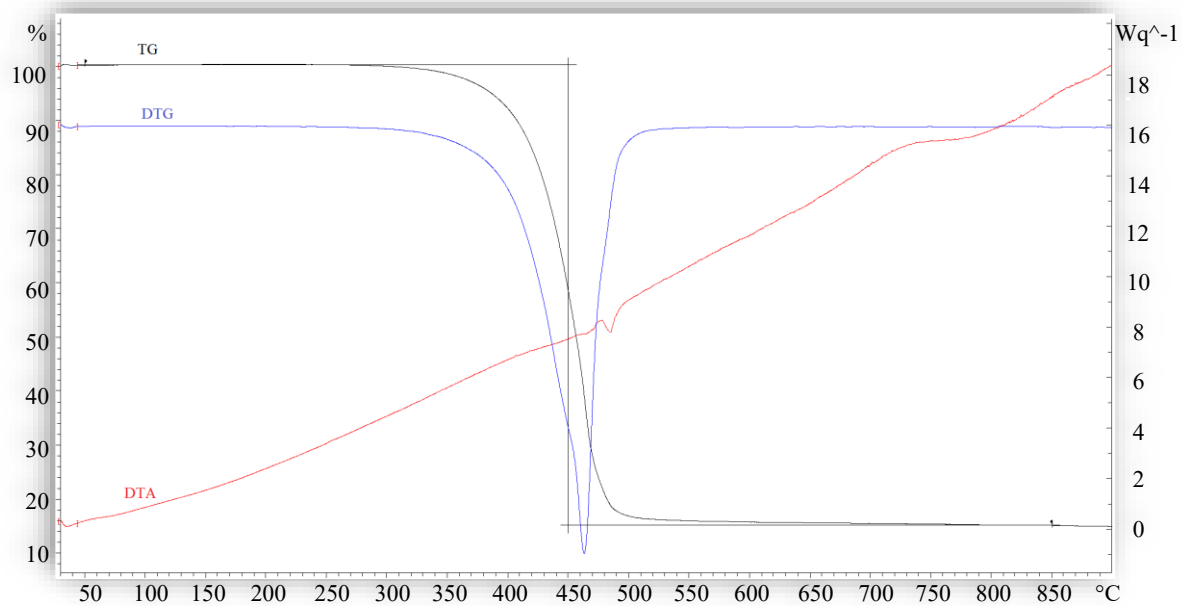


Рисунок 3.8 – Термограмма гудрона АВТ

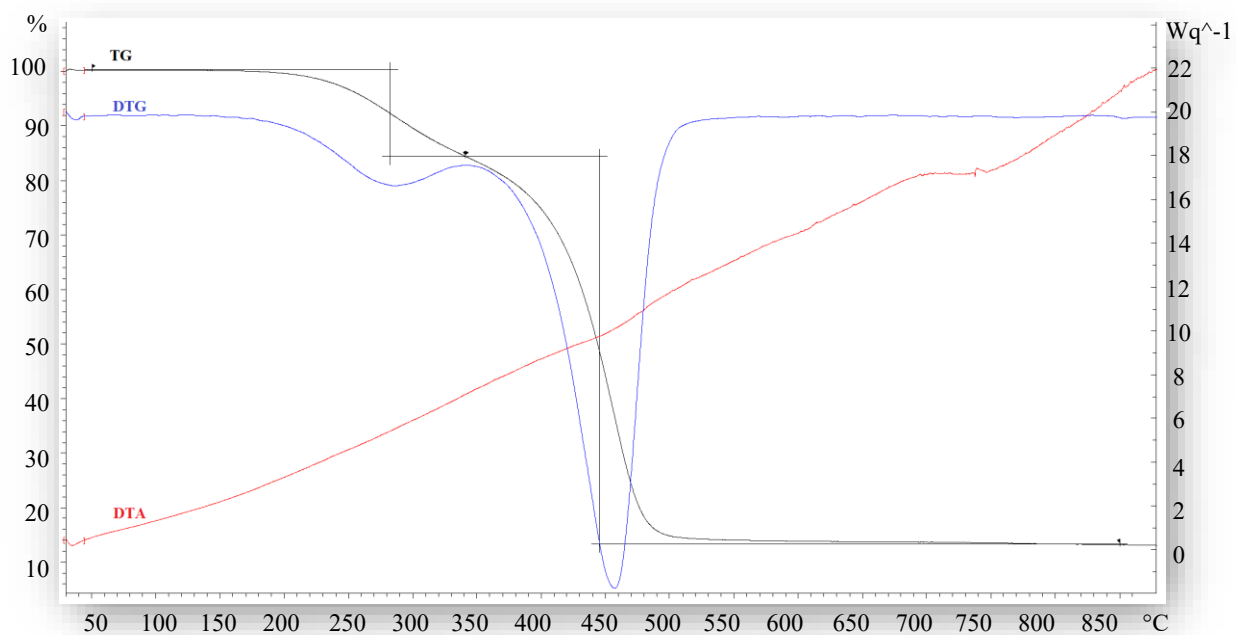


Рисунок 3.9 – Термограмма сырья висбрекинга

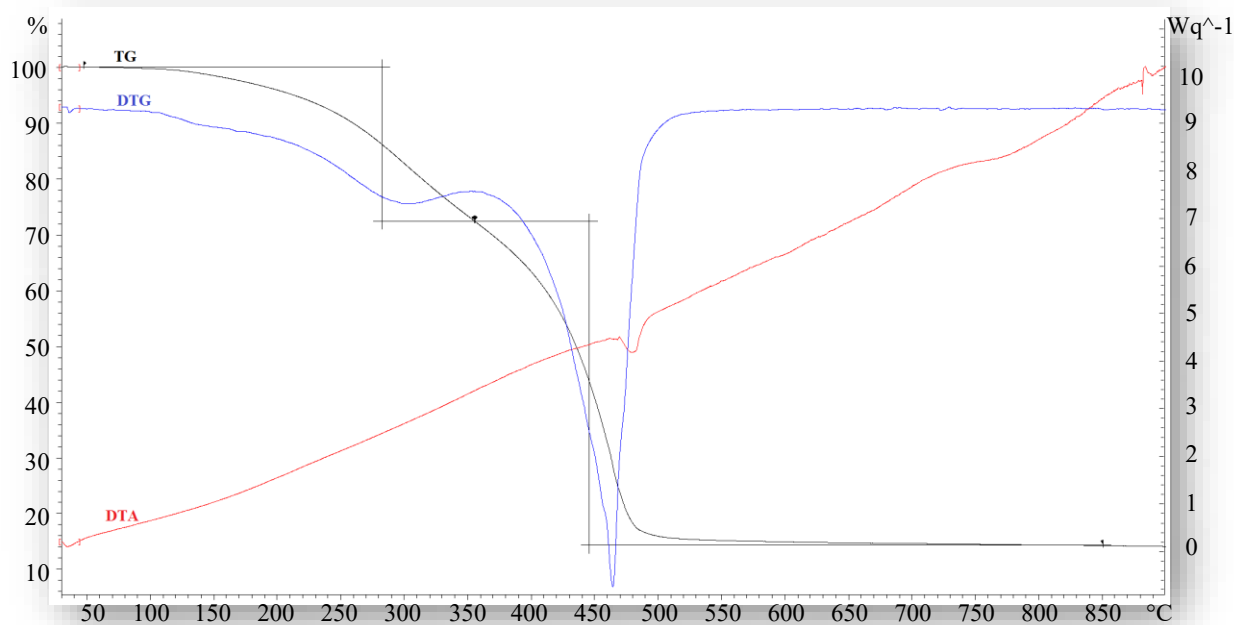


Рисунок 3.10 – Термограмма остатка висбрекинга

Таблица 3.10 – Потери массы и выход кокса для сырья и продуктов висбрекинга по данным ТГА.

Образец	Потеря массы до 300°C, %	Потеря массы до 400°C, %	Коксовый остаток при 850°C, %
Гудрон АВТ	1,0	8,0	14,9
Сырье висбрекинга	10,0	22,0	13,1
ВБО висбрекинг	12,0	37,0	14,2
Мазут узел смешения	25,0	50,0	11,1

В области 400-500°C для гудрона и остатка висбрекинга на кривой ДТА наблюдается эндотермический эффект (поглощение тепла), обусловленный термическим крекингом соединений, входящих в состав образцов.

3.5.4 Исследование сырья и продуктов висбрекинга методом ЭПР

Концентрация стабильных свободных радикалов – парамагнитных углеродных центров (ПМЦ), которые накапливаются в остатке и сырье висбрекинга, определялась методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Результаты приведены в Таблице 3.11.

Как следует из приведенных данных, концентрация стабильных свободных радикалов в ВБО существенно выше, чем в исходном гудроне и сырье висбрекинга. Вероятно, это обусловлено распадом углеродных связей, ослабленных сопряжением с конденсированными ароматическими фрагментами в смолах, асфальтенах и полициклических ароматических углеводородах (ПАУ), по известному механизму гомолитической диссоциации.



где $R_1\cdot$, $R_2\cdot$ – стабильные свободные радикалы,

R_1-R_2 – исходная молекула

Таблица 3.11 – Исследование сырья и продуктов висбрекинга методом ЭПР.

Образец	Концентрация ПМЦ, · 10 ¹⁹ спин/г спин/г	Выход кокса из остатка при 400°C, %
Гудрон АВТ	25,0	13,7
Сырье висбрекинга	5,1	16,8
ВБО висбрекинг	36,0	22,5

Таким образом, наряду с процессом деструкции в условиях висбрекинга протекают процессы гомолитической диссоциации С-С связей в молекулах смол, асфальтенов и ПАУ. Поскольку, согласно теории Ф.Г. Унгера [61, 62], свободные радикалы формируют ядра сложных структурных единиц дисперсной фазы НДС.

Поэтому становится понятной причина снижения фазовой стабильности ВБО, которая способствует образованию углеродистого осадка. Сказанное подтверждает связь количества ПМЦ с коксумостью и выходом кокса по данным ТГА.

Таким образом, повышение концентрации свободных радикалов позволяет инициировать процессы термолиза и термоконденсации углеводородного сырья с образованием кокса. Это повышение может быть достигнуто за счет усиления деструктивных процессов путем введения в нетяные остатки небольшого количества полимеров, например, полиолефинов, полиэтилена, полистирола и др. Эта идея была опробована в процессе замедленного коксования и в дальнейшем может быть использована в процессе висбрекинга [133, 134]. Кроме того, интенсивность процесса деструкции может быть усилена внешним переменным магнитным полем [135]. Результаты исследований обобщены в работе [132].

3.5.5 Исследование сырья и продуктов висбрекинга методом ЭФС

Как отмечалось в Главе 2, метод электронной феноменологической спектроскопии (ЭФС) позволяет получить по электронным спектрам поглощения уникальную информацию о веществе, например, о средней молекулярной массе, энергии межмолекулярного взаимодействия и т.д. по коэффициентам поглощения или характеристике широкого сигнала спектра.

Коэффициент поглощения K является суммой всех коэффициентов поглощения веществ, входящих в НДС.

$$K = \sum_1^N k_i \quad (3.17)$$

где k_i – коэффициенты поглощения отдельных соединений.

Для непрерывного распределения состава имеем на основе (3.17) средний коэффициент поглощения:

$$K = \int_1^N k(N) \cdot f(N) dN, \quad (3.18)$$

где f – плотность распределения состава смеси.

Образцы сырья и продуктов висбрекинга растворялись в толуоле марки Ч.Д.А. и регистрировались с шагом 1 нм на спектрофотометре СФ-2000 в ближнем УФ и видимом диапазонах 280-400 нм и 400-780 нм соответственно.

В этом диапазоне спектры имеют непрерывный характер, кроме того, в спектрах сырья и продуктов висбрекинга имеются отдельные размытые полосы при 350-500 нм. В спектрах гудрона и остатка висбрекинга имеются интенсивные пики при 380-460 нм, которые, вероятно, обусловлены $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами, характерными для аренов и ПАУ. Кроме того, в спектрах гудрона и остатка при 410-460 нм присутствуют полосы Соре, свойственные металлпорфиринам Ni или V.

Значения ФХС получаются по соотношениям «спектр-свойство» и с интегральных путем использования показателей поглощения.

Зависимость физико-химических свойств гудрона и продуктов висбрекинга (Z) по соотношению «спектр-свойство», как известно, описывается формулой:

$$Z = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot K_\lambda, \quad (3.19)$$

где α_0, α_1 – константы, определяемые исследуемым свойством;

K_λ – коэффициент поглощения, г/(л·см).

Коэффициенты зависимости (3.19) для ряда свойств приведены в Таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Коэффициенты «спектр – свойства»

Показатель	Аналитическая длина волны, нм	Коэффициенты	
		α_0	α_1
Коксуемость, % масс.	400	2,023	7,33
Средняя молярная масса, г/моль	667	356	1033,2
Энергия активации вязкого течения, кДж/ моль	476	0,041	19,88

В Таблице 3.13 приведены значения коэффициентов поглощения при различных длинах волн для сырья и продуктов висбрекинга.

Таблица 3.13 – Значения коэффициентов поглощения сырья и продуктов висбрекинга в УФ и видимой области

λ нм	Удельный коэффициент поглощения, г/(л·см)			
	гудрон	сырье	ВБО	мазут
330	7,61	6,98	7,75	6,597
370	6,543	5,07	5,36	5,283
400	5,429	4,127	0,77	2,87
410	4,923	3,523	1,52	2,387
430	4,126	2,576	1,28	1,568
455	2,844	1,905	0,81	1,365
476	2,031	1,786	1,598	1,301
510	0,694	0,795	0,455	0,406
550	0,474	0,491	0,306	0,289
590	0,335	0,192	0,206	0,201
610	0,284	0,164	0,173	0,164
650	0,217	0,131	0,13	0,121
690	0,209	0,109	0,112	0,102

667	0,202	0,043	0,087	0,0303
710	0,187	0,219	0,069	0,01
770	0,1	0,109	0,007	0,05

Результаты определения энергии активации вязкого течения (ММВ) и средней молекулярной массы сырья, а также продуктов висбрекинга по соотношению «спектр-свойство» приведены в Таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Результаты определения энергии межмолекулярного взаимодействия, средней молекулярной массы и коксуетости сырья и продуктов висбрекинга

	гудрон	сырье	остаток	мазут
Коксуетость, % масс	13,53	10,31	7,70	7,20
Средняя молярная масса, г/моль	565	401	446	388
Энергия активации вязкого течения, кДж/моль	41,42	36,55	32,81	26,91

Из полученных результатов, представленных в Таблице 3.14, следует, что данные по коксуетости остатка, сырья и продуктов висбрекинга согласуются с данными стандартных методов и ТГА. Видно, что висбрекинг сопровождается уменьшением молярной массы. Так, средняя молярная масса гудрона – 565 г/моль, а остатка висбрекинга – 446 г/моль, отношение молекулярной массы гудрона к массе остатка составляет 1,27, что подтверждает прохождение процессов неглубокого термолитза гудрона Усинской нефти и согласуется с данными метода ЯМР¹H. Энергия ММВ в гудронах составляет 41,42 кДж/моль, что выше, чем в остатке – 32,81 кДж/моль. В процессе висбрекинга происходит деструкция молекул

смола и асфальтенов и уменьшение молекулярной массы, соответственно, уменьшается величина сил сцепления молекул (энергии ММВ) и снижается вязкость. По энергии активации вязкого течения проведен анализ ММВ в парафинистой среде по измерениям вязкости отдельных углеводородов (Таблица 3.14).

3.6 Закономерности энергии межмолекулярного взаимодействия в НДС

Известно, что стабильность коллоидной системы НДС обеспечивают силы межмолекулярного взаимодействия (когезии), которые можно оценить по косвенным экспериментальным данным, в частности, по данным вискозиметрии и кинетической теории жидкости. Согласно этой теории, энергия активации вязкого течения является важнейшей характеристикой не только текучести жидкости, но и сил взаимодействия молекул. По теории Френкеля-Эйринга, зависимость динамической вязкости от температуры характеризует закон Аррениуса, для которого характерен резкий спад вязкости с ростом температуры, а также её значительное увеличение с ростом энергии активации вязкого течения.

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{E_a/(R \cdot T)}, \quad (3.20)$$

где η – динамическая вязкость, Па·с;

η_0 – Аррениусовская предэкспонента, Па·с;

E_a – энергия активации вязкого течения, кДж/моль;

T – температура кипения, К;

R – универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж/(моль·К).

Таким образом, энергия активации вязкого течения коррелирует с энергией межмолекулярного взаимодействия (ММВ), которую надо затратить на

перемещение сложных структурных единиц (ССЕ) в жидкой среде. Для нефтяных остатков эту характеристику можно также получить по данным электронной феноменологической спектроскопии (ЭФС) [125-127].

На примере биодизельных топлив, состоящих из эфиров и оксосоединений различной химической природы, было показано влияние процессов межмолекулярного взаимодействия на показатели эффективности эксплуатации топлив, в частности на влияние энергии ММВ на цитановые числа. Это означает, что в более сложных компаундах, например, остатков висбрекинга и среднекипящих фракций с температурой начала кипения выше 300 °С (топочные мазуты и тяжелые судовые топлива) энергия ММВ играет решающую роль для формирования фазовой стабильности и процесса горения топлив, что ранее было показано нами на примере биодизельных топлив [136]. Характеристики их фазовой стабильности и горения еще в большей степени должны зависеть от энергии ММВ, т.к. эти компаунды содержат высокомолекулярные асфальтосмолистые молекулы и полициклические углеводороды, склонные к сильному взаимодействию [136].

Оценим энергию ММВ в парафиновых углеводородах, которые в НДС являются соединениями, обладающими наименьшей энергией ММВ, так как имеют самое простое строение и являются слабополярными. Объектами исследования служили углеводороды ряда алканов C_5-C_{28} .

Вязкость углеводородов при температурах от 273К до 353К и показатели преломления n_D^{20} выбирались по справочным данным.

Для построения эмпирических моделей для оценки энергии активации вязкого течения (ММВ) алканов была взята выборка из 17 соединений исследуемого класса (Таблица 3.15). Путем обработки данных методом наименьших квадратов были получены эмпирические модели для расчета энергии активации вязкого течения (энергии ММВ).

Таблица 3.15 – Энергия активации вязкого течения и показатели преломления в парафинах дисперсионной среды [137]

Соединение	Формула	n_d^{20}	$E_{a, \text{эксп.}},$ кДж/ моль
2-метилбутан (изопентан)	C_5H_{12}	1.35319	6.98
н-гексан	C_6H_{14}	1.37486	6.94
2-метилпентан (изогексан)	C_6H_{14}	1.37145	8.42
н-гептан	C_7H_{16}	1.38764	3.29
2-метилгексан (изогептан)	C_7H_{16}	1.38	5.88
н-октан	C_8H_{18}	1.39743	5.2
3,4-диметилгексан	C_8H_{18}	1.40406	8.35
2-метил-3-этилпентан	C_8H_{18}	1.40401	5.04
3-метил-3-этилпентан	C_8H_{18}	1.40775	7.06
2,2,3-триметилпентан	C_8H_{18}	1.40295	1.95
2,2,4-триметилпентан (изооктан)	C_8H_{18}	1.39145	6.14
н-нонан	C_9H_{20}	1.40542	2.24
н-декан	$C_{10}H_{22}$	1.41189	15.88
н-ундекан	$C_{11}H_{24}$	1.41725	5.93
н-тридекан	$C_{13}H_{28}$	1.4256	2.58
н-тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	1.42892	6.06
н-гептадекан	$C_{15}H_{32}$	1.4366	4.61

Обработкой данных Таблицы 3.15 получена эмпирическая зависимость [137]:

$$E_a = A_1 \cdot (n_D^{20})^2 + A_2 \cdot n_D^{20} + A_3, \quad (3.21)$$

где A_1, A_2, A_3 – постоянные для данного типа веществ, равные: 2730,7 кДж/моль; -7506 кДж/моль; 5164,8 кДж/моль соответственно.

Для проверки статистической достоверности полученных моделей был рассчитан коэффициент детерминации R^2 , равный 0.973. Значение превышает 0.9, что говорит об адекватности (3.21). Зависимость (3.21) дает возможность прогнозировать энергию межмолекулярного взаимодействия НДС относительно парафиновых углеводородов по показателю преломления n_D^{20} .

По данным Таблицы 3.15, значения энергии ММВ алканов незначительно варьируются от 2 до 15 кДж/моль. Эти значения существенно ниже значений энергий ММВ в сырье и продуктах висбрекинга (41-27 кДж/моль), что свидетельствует о вкладе асфальто-смолистых веществ в межмолекулярное взаимодействие ССЕ и формирование коллоидной среды. По данным М.Ю. Доломатова, в асфальтенах величина этой энергии увеличивается до 60 кДж/моль. Данные ЭФС показывают, что энергия ММВ ядер ССЕ с жидкой средой максимальна у гудронов и минимальна в сырье и остатках висбрекинга и приблизительно на порядок превосходит энергию ММВ в среде алканов, что говорит о перестройке коллоидной структуры, то есть об уменьшении доли дисперсной фазы, увеличении дисперсионной среды в НДС и соответствующем уменьшении вязкости. Поскольку нефтяные остатки представляют собой не истинные растворы, а коллоидную систему, в которой асфальтены находятся в дисперсной фазе, то увеличение парафинистой дисперсионной среды способствует структурированию асфальтенов в мицеллы и последующей коагуляции и уменьшению стабильности НДС остатка висбрекинга.

Снижение энергии ММВ в НДС, близкой к уровню ММВ в парафинах (10-16 кДж/моль), приводит к нарушению стабильности НДС и выпадению осадка АСВ.

С другой стороны, значительные энергии ММВ, обусловленные большим количеством асфальтенов и смол, также снижают стабильность НДС. Поэтому величины энергий больше 36 кДж/моль являются критическими, то есть такими, при которых НДС теряет устойчивость. Поэтому в технологии необходимы

мероприятия по стабилизации остатков висбрекинга путем компаундирования с фракциями, содержащими ароматические углеводороды.

Таблица 3.16 – Изменение качественных характеристик остатков на установке висбрекинга

Наименование показателей	Гудрон АВТ	Сырье	ВБО-остаток	Мазут смешения
Вязкость кинематическая при 100°С, мм ² /с	2575,0	445,0	98,8	49,1
ОПО, % масс.	0,14	0,12	0,16	0,09
Энергия ММВ НДС кДж/моль	41,42	36,55	39,08	26,91

В Таблице 3.17 приведены данные по групповому составу и ФХС сырья и продуктов висбрекинга.

Таблица 3.17 – Характеристика сырья и продуктов висбрекинга

Наименование показателей	Гудрон с АВТ	Сырье установки висбрекинга	Остаток висбрекинга	Товарный топочный мазут
парафино-нафтеновые	14,6	25,2	29,4	36,3
ароматические	54,5	46,1	40,1	45,2
в т.ч.: - легкие	17,4	12,9	19,2	18,6
- средние	6,5	6,3	10,2	7,6
- тяжелые (полициклические)	30,5	26,9	10,7	19,0
- смолы,	26,9	25,2	26,4	18,5
в т.ч.: I	12,7	11,8	8,1	7,1
II	14,2	13,4	9,0	8,6
- асфальтены	4,0	3,5	3,3	2,8
Вязкость кинематическая, при 100°С, мм ² /с	2575	445	98,8	49,1
ОПО, % масс.	0,14	0,12	0,16	0,09

Фактор пригодности по (3.1)	3,37	4,04	4,82	5,01
Коллоидная стабильность (3.22)	2,24	2,48	2,36	3,83
Коксуемость, % масс.	13,53	10,31	18,70	7,20
Средняя молярная масса, г/моль	565,00	401,00	446,00	388,00
Энергия ММВ, кДж/моль	41,42	36,55	39,08	26,91

Возникает вопрос о взаимосвязи фактора стабильности сырья и ОПО продуктов висбрекинга с энергией ММВ в НДС [138]. Установлено, что доля ОПО снижается с уменьшением энергий ММВ с 41 до 26 кДж/моль (Рисунок 3.11), за исключением ВБО. Это связано, с одной стороны, с уменьшением суммы смол и асфальтенов, и, с другой стороны, с увеличением концентрации ПМЦ, которые вносят вклад в энергию ММВ.

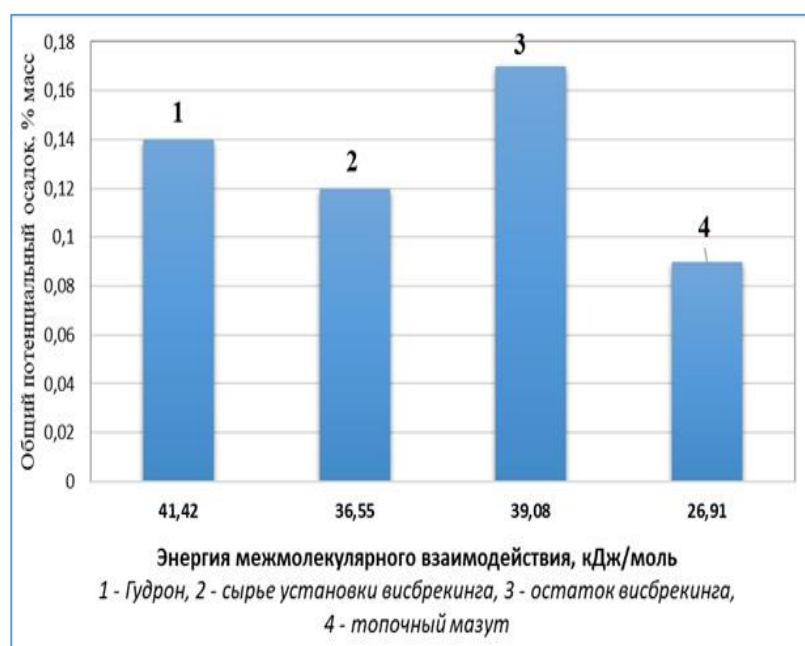


Рисунок 3.11 – Взаимосвязь ОПО с энергией межмолекулярного взаимодействия

В качестве характеристики стабильности сырья и продуктов висбрекинга предложен показатель коллоидной стабильности НДС, который учитывает структуру мицелл ССЕ. Согласно современным представлениям мицеллы состоят из ядра, сформированного асфальтенами, окруженными молекулами смол, затем следуют слои ароматических углеводородов и парафино-нафтяных углеводородов. Энергия ММВ внутри мицелл ССЕ снижается от асфальто-смолистого ядра к внешним оболочкам. Внешние оболочки мицеллы, состоящие из ароматических и парафино-нафтяных углеводородов, обладают максимальной совместимостью с мальтовой дисперсионной средой. Поэтому предлагаемый фактор включает характеристики внешних оболочек и мальтовой среды через суммы парафино-нафтяных и ароматических углеводородов, а также сумму смол и асфальтенов, характеризующих ядро ССЕ. Исходя из этих соображений, фактор коллоидной стабильности имеет вид:

$$CS = \frac{S+Ar}{A+R}, \quad (3.22)$$

где CS – фактор коллоидной стабильности мицелл ССЕ;

S , Ar , – концентрация (% масс.) парафино-нафтяных и ароматических углеводородов, входящих во внешние сольвантные оболочки ССЕ;

A , R – концентрация (% масс.) смол и асфальтенов, из которых состоит ядро ССЕ.

Оптимальным значением этого фактора является величина от 2 до 4. Выход за эти пределы означает разрушение НДС при избыточном содержании АСВ: $CS < 2$, и при $CS > 4$ образуется осадок асфальтенов. Установлена связь фактора коллоидной устойчивости с энергией ММВ в НДС (Рисунок 3.12).

$$CS = 6,844 - 0,114 E, \quad (3.23)$$

где E – энергия ММВ, уДж/моль.

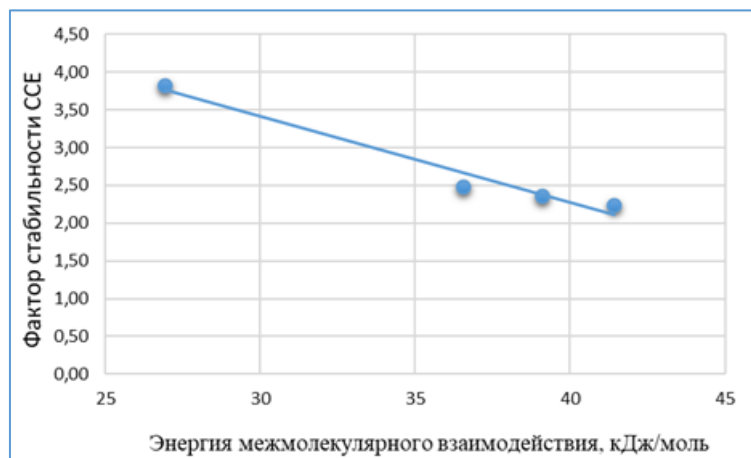


Рисунок 3.12 – Связь фактора коллоидной стабильности с энергией ММВ

При снижении доли ароматических углеводородов и увеличении доли парафинов энергия ММВ принимает значения меньше 20 кДж/моль, что приводит к нарушению стабильности НДС и выпадению асфальтенов в осадок. С другой стороны, стабильными являются НДС с энергией ММВ, подобной гудрону и сырью висбрекинга, т.е. в которых значение энергий соответствует 36-41 кДж/моль.

Кроме того, наблюдается связь между фактором коллоидной стабильности и энергией ММВ (Рисунок 3.13). С ростом энергии ММВ уменьшается коллоидная стабильность НДС, максимальной стабильностью обладает мазут, минимальной – гудрон. Исключение составляет ВБО, который имеет значительный ОПО при сравнительно высоком факторе CS. Вероятно, это связано с значительной концентрации ПМЦ в ядре ССЕ.

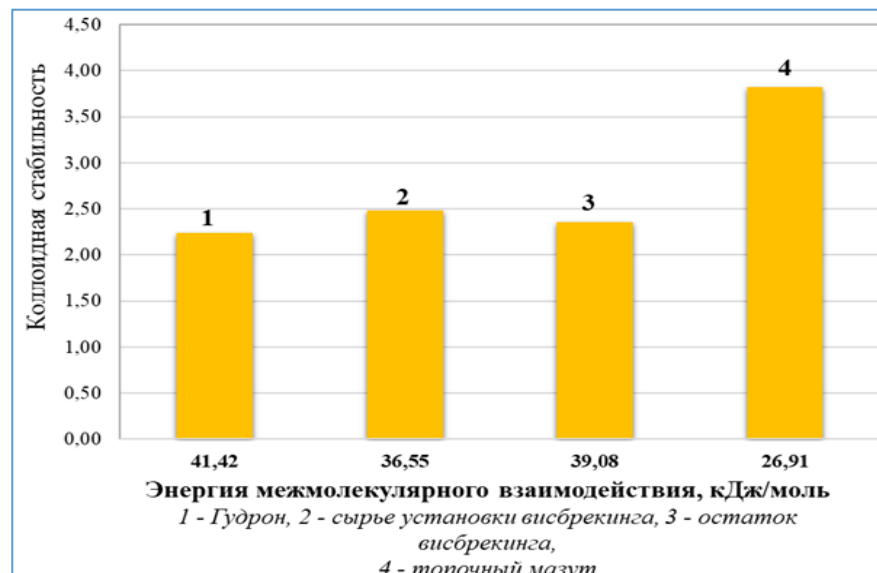


Рисунок 3.13 – Взаимосвязь коллоидной стабильности и энергии ММВ

Из приведенных данных следует, что энергия ММВ максимальна у гудронов (41,42 кДж/моль) и минимальна у мазута (26,91 кДж/моль). Оптимальным значением фактора CS для процесса висбрекинга является величина свыше 2,5 (сырье висбрекинга).

Минимальный ОПО и максимальная стабильность обеспечивается при энергии ММВ, близкой к 27 кДж/моль, у мазута с узла смешения. Для ВБО характерно повышенное значение энергии ММВ и, как следствие, повышенный ОПО и более низкая коллоидная стабильность по сравнению с сырьем висбрекинга. Вероятно, это связано с увеличением концентрации ПМЦ и парафинонафтовых компонентов в процессе термолиза, которые изменяют структуру НДС и способствуют осаждению фазы АСВ. Отсюда можно предположить, что интервал энергий ММВ, необходимый для устойчивости системы, находится в пределах от 27 до 37 кДж/моль.

На Рисунке 3.14 приведена зависимость энергии ММВ от суммы смол и асфальтенов, то есть асфальто-смолистых веществ (АСВ). Следствием является возрастание вязкости и повышение стабильности НДС.

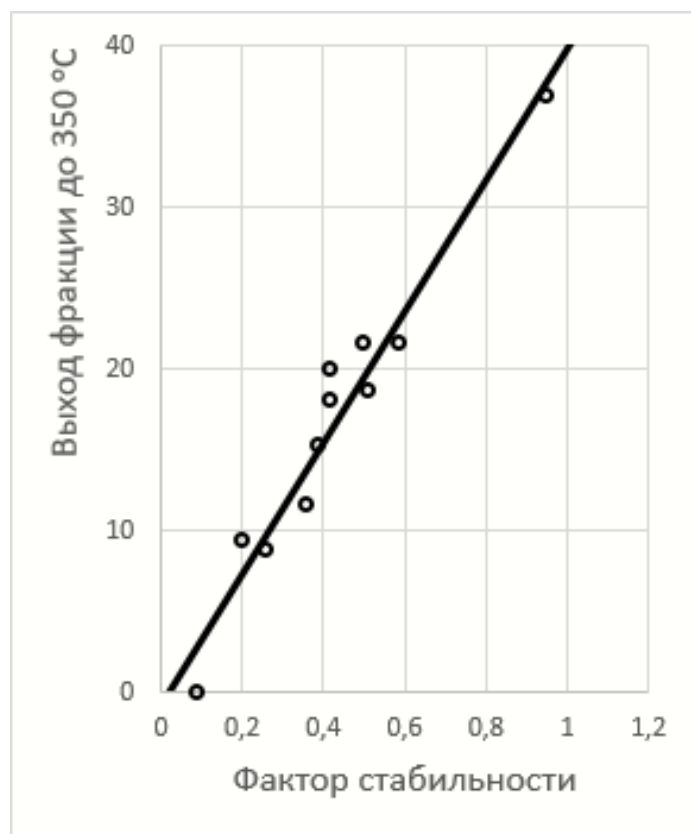


Рисунок 3.14 – Зависимость энергии ММВ от суммы смол и асфальтенов

С ростом количества АСВ увеличивается доля ядер ССЕ в НДС, и энергия их взаимодействия со средой и между собой повышается.

Кроме того, прослеживается взаимосвязь между энергией ММВ и содержанием парафино-нафтеновых углеводородов (Рисунок 3.15).

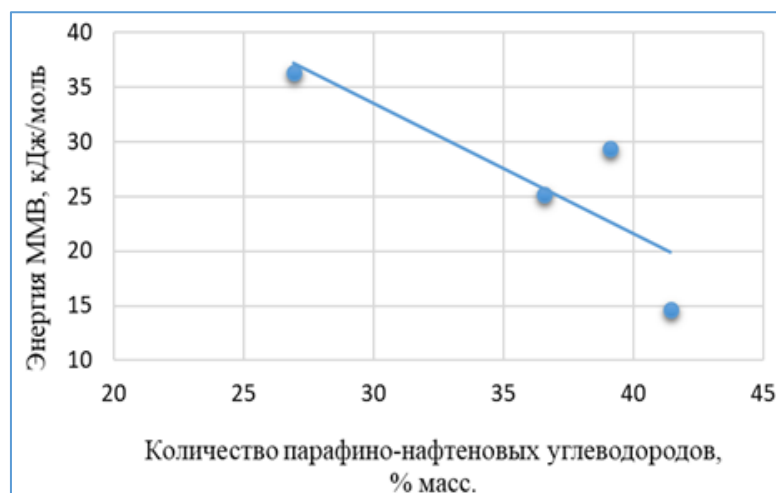


Рисунок 3.15 – Зависимость энергии ММВ от суммы смол и асфальтенов

Приведенные данные свидетельствуют, что исходный гудрон – сырье установки висбрекинга, является наименее стабильным, а потому труднокрекируемым и сложным для переработки. Поэтому необходимы разбавители, увеличивающие стабильность сырья.

В парафинистых остатках с увеличением количества парафино-нафтеновой среды до уровня выше 40-45% стабильность системы нарушается, и асфальтены выпадают в осадок. Парафины и ароматические компоненты обладают противоположным влиянием на энергию ММВ. Это подтверждает данные, приведенные на Рисунках 3.14 и 3.15, где прослеживается рост энергии ММВ от количества парафино-нафтеных углеводородов и АСВ. Следствием увеличения концентрации АСВ является резкое возрастание энергии ММВ, что увеличивает вязкость и ОПО. Поэтому при компаундировании нефтяных остатков дистиллятами важно соблюдать баланс между содержанием АСВ, парафино-нафтеных и ароматических углеводородов.

Снижение ММВ и уменьшение ОПО, а также повышение стабильности продуктов висбрекинга может быть достигнуто введением газойлевой фракции с установки АВТ, содержащей балансовое количество парафинов и ароматических углеводородов

Установлена взаимосвязь между фактором стабильности остатка висбрекинга и глубиной превращения, определенной по выходу фракции с температурой кипения до 350°C, содержащей избыток парафино-нафтеных углеводородов (Рисунок 3.16).

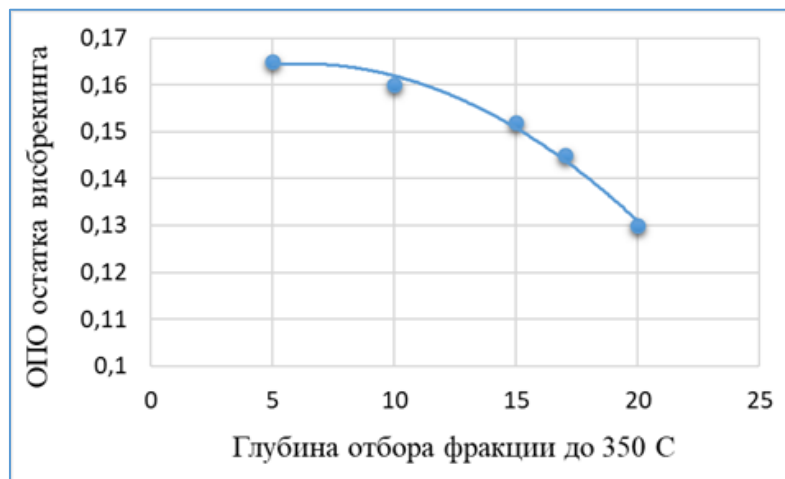


Рисунок 3.16 – Взаимосвязь между глубиной отгона фракции до 350°C в процессе висбрекинга и стабильности остатков по ОПО

Как следует из приведенных данных, ОПО снижается при отборе фракции с температурой кипения до 350°C на 20% в процессе висбрекинга.

Отбор фракции с температурой кипения до 350°C в процессе висбрекинга, с одной стороны, снижает долю парафиновых углеводородов, с другой стороны, одновременно с этим повышает содержание ароматических углеводородов в ВБО, что способствует снижению ОПО без нарушения коллоидной стабильности НДС.

Выводы к главе 3

1) На основе представлений об осаждении асфальтенов в НДС разработана колориметрическая методика определения общего потенциального осадка (ОПО) – характеристики фазовой стабильности коллоидной НДС.

2) Проведенный анализ образцов сырья и продуктов процесса висбрекинга с использованием методов ПМР, ЭПР, ТГА и ИК-Фурье-спектроскопии однозначно показал, что все изученные остатки – высокопарафинистые. «Средние» молекулы этих остатков характеризуются небольшим числом (2~3) ароматических колец, с 3-6 длинными алкильными заместителями, в которых число атомов углерода достигает 7-8. Существование значительного количества алкильных цепочек в

молекулах веществ способствует низкой стабильности остатка висбрекинга.

3) Исходя из данных газовой хроматографии, ПМР, ИК, ЭПР, ЭФС, можно предположить следующие превращения сырья висбрекинга на основе парафинистой и смолистой Усинской нефти:

- парафиновые и нафтеновые углеводороды расщепляются с образованием углеводородных газов и жидких фракций с температурами конца кипения 450°C;
- арены с длинными боковыми цепями легко подвергаются крекингу с образованием соединений с короткими алкильными цепями ароматического и олефинового или парафинового углеводорода;

4) С применением методов ЭФС установлено, что средняя молекулярная масса остатка висбрекинга уменьшается в 1,4 раза по сравнению с гудроном, а энергия межмолекулярного взаимодействия ССЕ также уменьшается на 8,61 кДж/моль, что свидетельствует о перестройке коллоидной структуры НДС в процессе висбрекинга, включая подготовку сырья и получения продукта – топочного мазута. Уменьшение энергии взаимодействия ССЕ может быть достигнуто за счет компаудирования остатка висбрекинга с легкими фракциями, что повысит стабильность товарного топлива.

5) Показано, что существует взаимосвязь между энергией ММВ и ОПО. С возрастанием энергии ММВ стабильность в ряду «гудроны – сырье висбрекинга – остаток висбрекинга – топочный мазут» падает, что, очевидно, связано с уменьшением количества асфальтенов и смол.

6) Так как с увеличением количества ароматических углеводородов энергия ММВ ССЕ возрастает, а с ростом количества парафино-нафтенных – снижается, то добавление балансового количества фракций, содержащих парафиновые компоненты, повышает стабильность НДС. Поэтому введение вакуумного газойля, содержащего до 30-40% масс. и 40-45% масс. парафино-нафтенных углеводородов стабилизирует сырье и продукты висбрекинга.

7) Наиболее стабильны НДС, имеющие значения энергии ММВ в интервале от 36 до 25 кДж/моль, которые соответствуют коллоидному фактору стабильности в

пределах от 2 до 4. Выход сырья и продуктов за эти пределы означает нарушение фазовой стабильности системы.

8) Показано, что отбор фракции с температурой кипения до 350°C в процессе висбрекинга снижает долю парафиновых углеводородов, повышает содержание ароматических углеводородов в ВБО и способствует снижению ОПО без нарушения коллоидной стабильности НДС.

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПО ОПТИМИЗАЦИИ УСТАНОВОК ВИСБРЕКИНГА ОСТАТКОВ ПАРАФИНИСТЫХ НЕФТЕЙ

4.1 Общие сведения о технологии

В представленной диссертации разработано техническое решение по оптимизации установок висбрекинга остатков парафинистых нефтей, направленное на повышение выхода и фазовой стабильности остатков за счет нахождения оптимальных режимов работы печи и ректификационной колонны, а также подбора состава сырья. Такая оптимизация проведена на примере установки висбрекинга парафинистой нефти ООО «ЛУКОЙЛ-УНП».

Характеристика высокопарафинистой Усинской нефти, перерабатываемой в ООО «ЛУКОЙЛ-УНП», дана в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Характеристика Усинской нефти

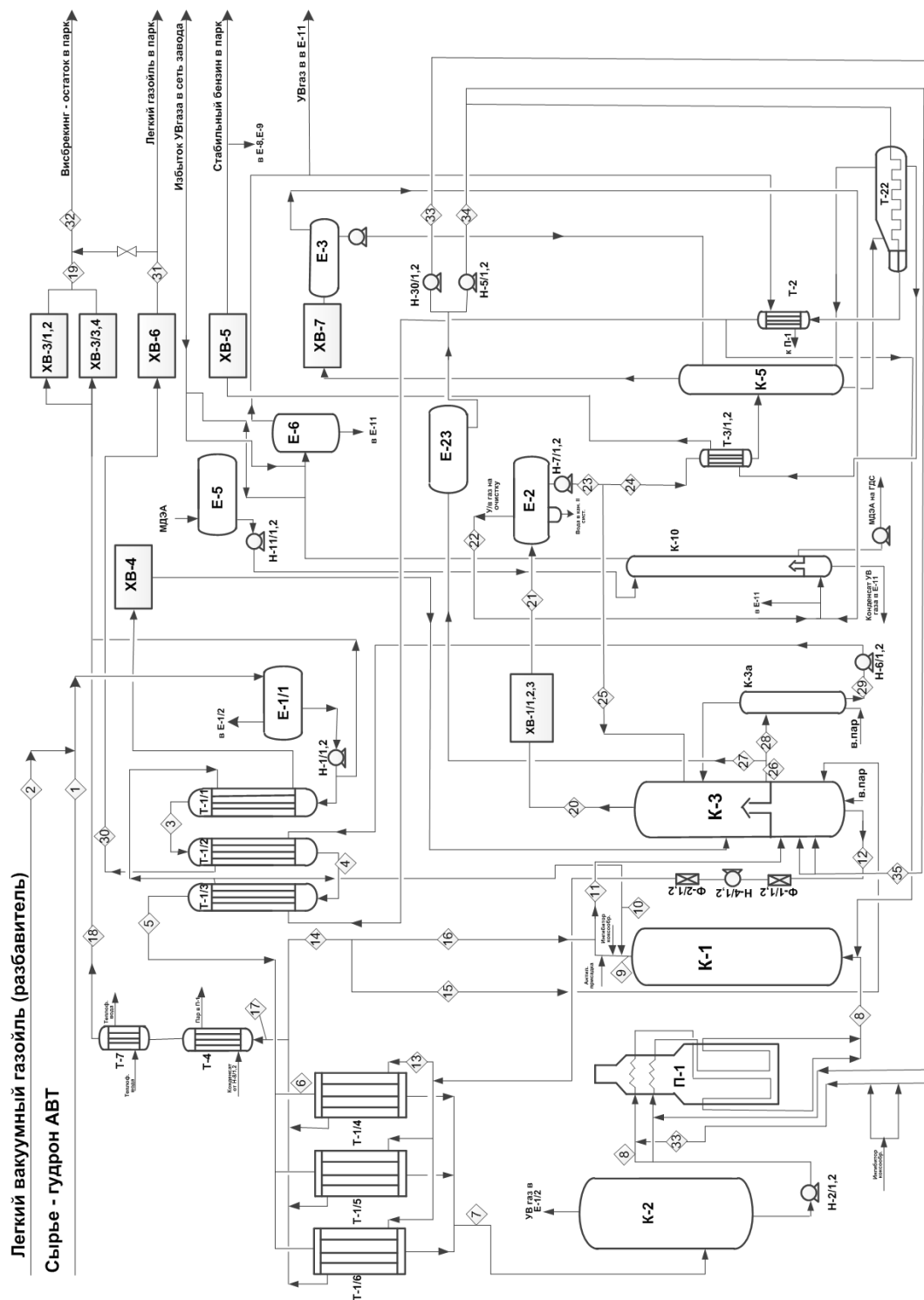
Показатели качества	Значение
Плотность при 20°C, г/см ³	0,8702
Содержание серы, % масс.	1,22
Выкипает до температуры, % масс.:	
До 200°C	20,83
До 350°C	45,54
Содержание остатка+520°C, % масс.	27,22
Содержание парафинов, % масс.	6,35

Технологическая схема установки представляет типовой вариант висбрекинга с реакционной камерой (Рисунок 4.1), предназначенной для получения стандартного котельного топлива.

Отличительные особенности технологической схемы:

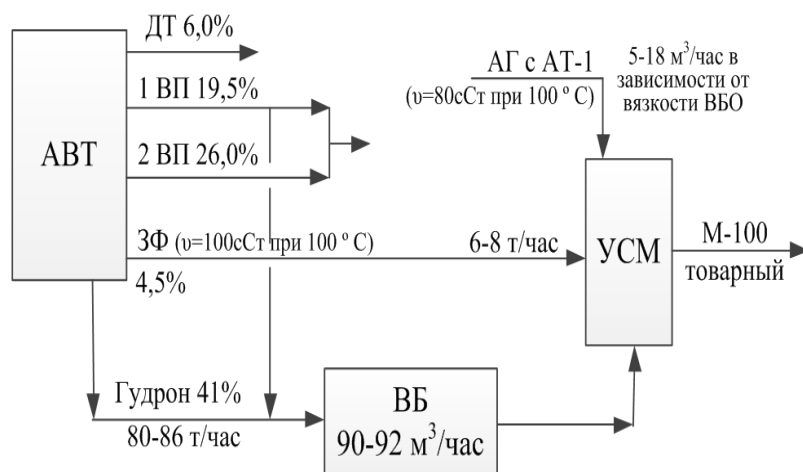
- Применение легкого вакуумного газойля (ЛВГ) установки АВТ в качестве диспергирующей добавки к сырью;
- Рециркуляция легкого газойля собственного образования в качестве турбулизирующего агента на вход печи;
- Организация системы промывки узла ввода реакционной смеси из печи в реакционную камеру методом инъекции ЛВГ в стаканное устройство К-1;
- Комбинированное охлаждение продуктов реакции на выходе из реактора путем квенчинга газойлем и холодным остатком висбрекинга.

Установка висбрекинга ООО «ЛУКОЙЛ-УНП» относится к числу ограниченного количества промышленных объектов, где с момента запуска были внедрены нормативные требования к стабильности продукта, ограничивающие общий потенциальный осадок (ОПО) значением $\leq 0.1\%$ масс. После пуска установки в качестве исходного сырья использовался гудрон с АВТ из Усинской, Тэбукской и Ярегской нефти. С 2012 года в качестве сырья установки висбрекинга стал использоваться только гудрон Усинской нефти. Исключение Тэбукской нефти и Ярегской нефти привело к сложности в обеспечении показателя ОПО при увеличении конверсии. При переводе завода на переработку легких нефтей и исключении Ярегской нефти установилась новая схема обеспечения установки (Рисунок 4.2).



Условные обозначения: К- колонное оборудование; Е – емкости-сепараторы; Т – теплообменники; ХВ – холодильники; Ф – фильтры; Н- насосы.

Рисунок 4.1 – Принципиальная технологическая схема установки висбрекинга ООО «ЛУКОЙЛ-УНП»



Гудрон - $v=2300-2500$ сСт при 100°C)	} Сырье	$v=600$ сСт	ВБО	$v=120-140$ сСт
1 ВП - $v=18-22$ сСт при 50°C)		$v=250$ сСт		$v=55-60$ сСт

Рисунок 4.2 – Принципиальная схема обеспечения установки висбрекинга сырьем

В соответствии с принятой технологической схемой, сырьевая база установки висбрекинга формируется путем компаундирования гудронов, полученных из легких нефтей, с легким вакуумным газойлем (ЛВГ) установки АВТ. Введение ЛВГ в качестве реологического модификатора позволяет достичь редукции вязкости сырьевой смеси до технологически обусловленных значений, необходимых для обеспечения эффективной прокачки и теплообмена в печных трубах.

В процессе исследования установки были отобраны и проанализированы исходные компоненты сырья, а также получаемые продукты, проведен мониторинг основных параметров технологического режима. Особенностью переработки является то, что сырье установки висбрекинга (гудрон с АВТ) является труднокрекируемым, сложным для переработки и недостаточно стабильным.

На Рисунках 4.3 и 4.4 приведены графики изменения качественных показателей остатка висбрекинга в период эксплуатации установки. Видно, что если постоянство вязкости товарного мазута достигается на узле смешения мазутов (УСМ), то по ОПО и содержанию сероводорода в остатке висбрекинга

наблюдаются существенные колебания. Объяснением этого может быть или непостоянство компонентного состава нефтей, поступающих на АВТ, или изменение качественных характеристик исходного гудрона, или влиянием неконтролируемых параметров технологического режима, или химизмом собственно реакций крекинга.

В Таблице 4.2 приведены некоторые качественные характеристики остатков на установке висбрекинга, отобранных в одно время по результатам обследования установки. Представленные данные свидетельствуют о том, что существенное влияние на ОПО могут оказывать содержащиеся в исходном сырье (гудроне) парафиновые углеводороды.

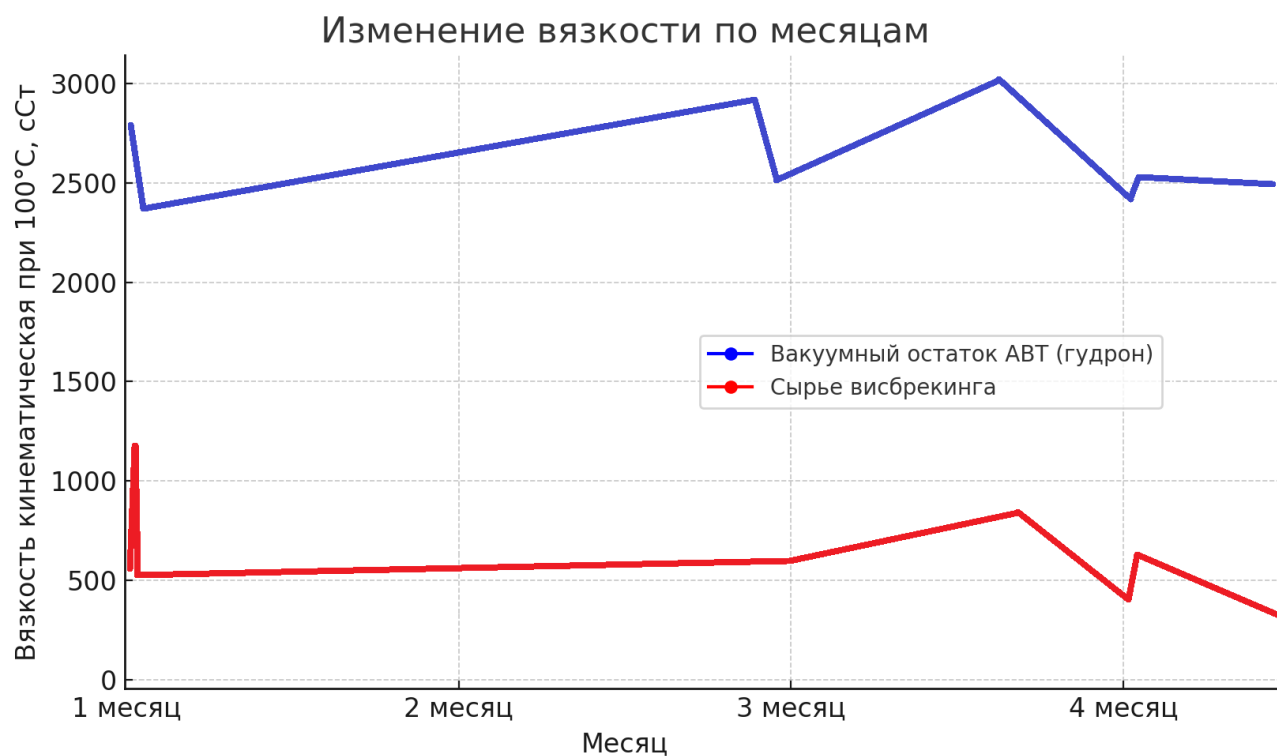


Рисунок 4.3 – Изменение вязкости вакуумного остатка АВТ (гудрона) и сырья висбрекинга

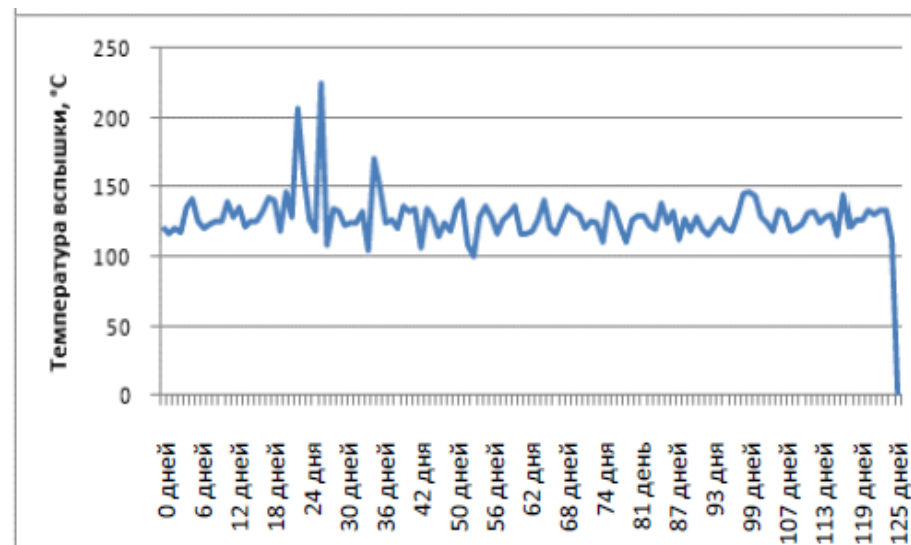
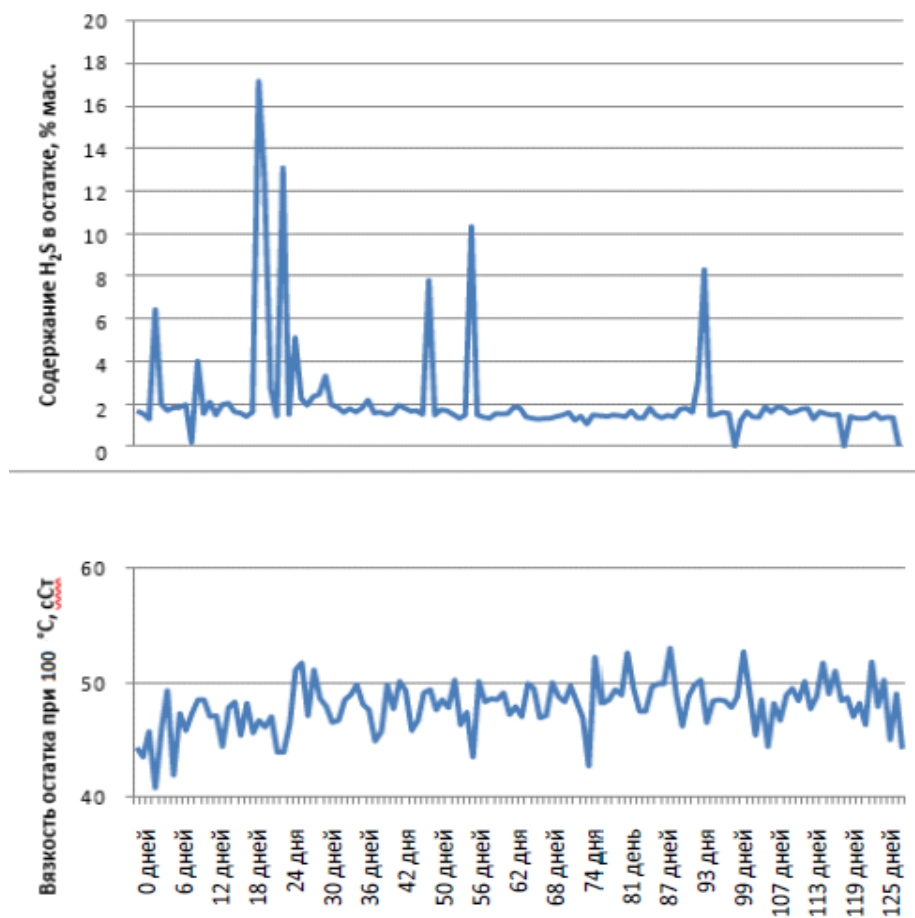


Рисунок 4.4 – Изменение качественных характеристик остатка висбрекинга

Таблица 4.2 – Средние качественные характеристики остатков на установке висбрекинга

Наименование показателей	Гудрон АВТ	Сырье установки	Висбрекинг -остаток	Мазут (узел смешивания)
Вязкость кинематическая при 100°С, мм ² /с	2575	445	98,8	49,1
ОПО ХС, % масс.	0,14	0,12	0,58	0,09
Фактор коллоидной стабильности	2,24	2,48	4,05	3,83
Асфальтены, % масс.	4,0	3,5	2,3	2,8
Парафины, % масс.	14,6	25,2	29,4	36,3

4.2 Оптимизация основного оборудования реакционно-нагревательной печи

Нагревательно-реакционные печи установок висбрекинга оказывают решающее влияние на технологические показатели процесса. Для оптимизации основного оборудования (реакционно-нагревательной печи и ректификационной колонны) были исследованы: хроматографический состав углеводородного газа (Глава 3), характеристики бензина (Таблица 4.3) и легкого газойля (Таблица 4.4), материальный баланс процесса (Таблица 4.5).

Основной целью расчетов технологического оборудования была проверка его соответствия для оценки возможности переработки проектного количества сырья – 800 тыс. т/год. По результатам расчетов были сделаны соответствующие выводы.

Расчеты были выполнены с учетом конкретной достигнутой производительности установки по сырью, конкретного снятого при обследовании материального баланса и с учетом качественных характеристик, полученных при

конкретном технологическом режиме продуктов висбрекинга: жирного газа, бензина, легкого газойля и остатка.

Таблица 4.3 – Характеристика бензина висбрекинга

Наименование показателей	Значение показателей
Плотность при 20°C, кг/м ³	0,70-0,72
Фракционный состав по Энглеру:	
Температура начала кипения, °C	42
Выкипает при температуре, °C	
- 10% об.	57
- 30% об.	90
- 50% об.	97
- 70% об.	103
- 90% об.	110
- 95% об.	124
Температура конца кипения, °C	141

Таблица 4.4 – Физико-химические и дистилляционные характеристики легкого газойля процесса висбрекинга

Наименование показателей	Значение показателей
Плотность при 20°C, кг/м ³	0,8188
Фракционный состав по Энглеру:	
Температура начала кипения, °C	144
Выкипает при температуре, °C:	
- 10% об.	162
- 50% об.	225
- 90% об.	326
- 95% об.	351
- 98% об.	359

Таблица 4.5 – Материальный баланс процесса

Показатели	% масс.	кг/час
Взято:		
1. Гудрон (100 м ³ /ч)		94000
2. Легкий вакуумный газойль (разбавитель) (10 м ³ /ч)		8500
Итого:	100	102500
Получено:		
1. Углеводородный газ	1,5	1537,5
2. Бензин	1,6	1640,0
2. Висбрекинг-остаток+легкий газойль	96	98400
Потери	0,9	922,5
Итого:		102500

Расчет нагревательной печи был проведен по программе, разработанной в УГНТУ на основе математической модели процесса нагрева сырья в трубчатом реакционном змеевике [139]. Модель учитывает физико-химические процессы формирования кокса в многокомпонентной паро-жидкостной среде потока. Расчет основан на решении систем уравнений закона действующих масс, теплового баланса и вязкого течения двухфазного потока.

Результаты расчета печи приведены в Таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Результаты расчета печи висбрекинга

Показатель	Глубина разложения сырья в печи	
	20%	40%
Расход сырья в один змеевик, м ³ /ч	55	55
Давление, атм (вход/выход из змеевика)	15,5-10,0	17,0-10,0
Температура нагрева в печи, °С	330-430	330-430
Скорость потока, м/с (вход/выход из змеевика)	1,5-4,2	1,5-6,2
Полезная тепловая нагрузка печи, Гкал/ч	6,6	6,8

Расчет реакционно-нагревательной печи выполнен для двух режимов, различающихся глубиной превращения: 20 и 40%. Расчеты показывают, что глубина превращения сырья составляет ~20% от общей, скорость газо-продуктового потока на выходе из печи достаточно низкая, а полезная тепловая нагрузка имеет значительный запас. Таким образом, имеется возможность повышения глубины конверсии сырья.

Согласно исследованиям, проведенным в БашНИИ НП и УГНТУ под руководством Г.Г. Валявина, при содержании в сырье фракций с температурами кипения менее 400°С в объеме более, чем 50% масс., в змеевиках печи создаются условия для кризиса теплообмена второго рода, который обусловлен испарением малоподвижного пристенного слоя жидкости, и формирования слоя дисперсной фазы асфальтенов на стенке, которые при коксовании превращаются в карбено-карбоиды кокса. Кроме того, испаряясь в змеевике, фракции с температурами кипения менее 400°С уменьшают толщину пленки жидкости и способствуют образованию газов крекинга и осушению отдельных участков змеевика (кризис теплообмена первого рода).

В ходе процесса термического крекинга наблюдаются конкурирующие процессы: с одной стороны, деструкция высокомолекулярных компонентов с образованием легких углеводородных фракций, с другой – реакции поликонденсации, приводящие к генерации вторичных асфальтеновых структур. Данный процесс приводит к прогрессирующему увеличению концентрации асфальтенов в остаточной фракции на фоне снижения содержания пептизирующих агентов (мальтенов). При достижении критической глубины конверсии происходит нарушение коллоидного равновесия системы, что может индуцировать седиментацию асфальтенового комплекса. Последний фактор также способствует формированию отложений карбено-карбоидов и износу змеевиков печей висбрекинга. Следовательно, важно сохранять коллоидную устойчивость системы в реакционных змеевиках печи. Кроме того, нами были предложены технические решения по увеличению эффективности теплообмена между сырьем и змеевиками трубчатой печи путем очистки поверхности специально разработанным составом [140], а также предложены покрытия для металлических поверхностей с термоиндикаторным эффектом [141, 142].

Таким образом, разбавление сырья с целью снижения вязкости необходимо проводить с учетом этих особенностей процесса теплообмена. Так, можно увеличить температуру на выходе из змеевика печи до 450-455°C при сохранении доли фракций в сырье с температурами кипения до 400°C, равной менее 50% масс.

4.3 Оптимизация ректификационной колонны установки висбрекинга

Расчет колонны проводили по программе системы технологического моделирования ASPEN HYSYS с учетом фракционного состава долей низкикипящих компонентов в смеси на орошение, габаритов колонн и внутренних устройств, балансов материальных и тепловых потоков.

Расчетная схема ректификационной колонны приведена на Рисунке 4.5. В Таблице 4.7 приведены расчетные данные по составу и количеству технологических

Рисунок 4.5 – Расчетная схема ректификационной колонны К-3 и номера потоков

Таблица 4.7 – Теплофизические свойства и расходы материальных потоков
ректификационной колонны К-3 установки висбрекинга

Номера потоков по схеме					1		2		3	
Название Потоков					Сырьекolonны К-3		Пары сверху К-3 в АВО		Сконденсированны е пары сверху К-3	
Показатели										
Расход (вт.ч. вода), кг/ч					130998,97		19031,36		19031,36	
Расход (вт.ч. вода),м ³ /час					1220,80		1486,16		334,86	
Расход воды (водяного пара), кг/ч					38,79		1850,53		1850,53	
Температура, °C					389,9		136,3		4	
Давление, кг/см ² (абс)					-		7,7		7,4	
Теплосодержание, Гкал/ч					29,90		3,58		0	
Плотность, ρ ²⁰					-		-		-	
Плотность при температуре продукта, кг/м ³					107,3		12,8		5	
Вязкость кинематическая при температуре продукта, сСт					-		0,93		-	
Молекулярная масса потока					302,9		53,7		5	
№	Состав:	Ср. температура кипения, °C	Плотность, ρ ¹⁵	Молеку- лярный вес	% масс.	кг/час	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/час
1	H2O	100,0	997,99	18,0	0,03	38,79	9,72	1850,53	9,72	1850,53
2	Hydrogen	-252,6		2,0	0,04	52,18	0,28	52,54	0,28	52,54
3	H2S	-59,7		34,0	0,02	20,24	0,14	27,32	0,14	27,32
4	Methane	-161,5		16,0	0,49	638,51	3,59	683,39	3,59	683,39
5	Ethane	-88,6		30,0	0,22	287,51	1,95	370,77	1,95	370,77
6	Propane	-42,1		44,0	0,18	237,25	2,32	441,44	2,32	441,44
7	Propene	-47,8		42,0	0,05	64,94	0,60	113,79	0,60	113,79
8	i-Butane	-11,7		58,0	0,03	37,89	0,56	106,79	0,56	106,79
9	n-Butane	-0,5		58,0	0,08	106,58	1,84	349,73	1,84	349,73
10	12-Butadiene	9,9		54,0	0,02	19,84	0,41	77,67	0,41	77,67
11	13-Butadiene	-4,5		54,0	0,01	19,42	0,32	61,34	0,32	61,34
12	i-Pentane	27,9	623,44	72,0	0,01	12,16	0,31	59,04	0,31	59,04
13	n-Pentane	36,1	629,73	72,0	0,01	12,86	0,36	68,85	0,36	68,85
14	1-Pentene	30,0	638,72	70,0	0,01	10,83	0,28	54,02	0,28	54,02
15	2M-1-butene	31,2	654,38	84,0	0,02	28,29	0,73	139,64	0,73	139,64
16	cis2-Pentene	36,9	659,58	70,0	0,00	5,44	0,15	28,69	0,15	28,69
17	2M-2-butene	38,6	666,11	84,0	0,00	4,78	0,13	24,84	0,13	24,84
18	n-Hexane	68,7	662,66	86,0	0,02	20,82	0,77	146,70	0,77	146,70
19	40-60*	50,0	668,75	79,2	0,15	199,17	6,48	1232,37	6,48	1232,37
20	60-80*	70,0	679,68	91,7	0,16	213,51	7,94	1511,39	7,94	1511,39
21	80-100*	90,0	709,49	101,7	0,55	725,83	27,71	5273,47	27,71	5273,47
22	100-120*	110,0	727,35	112,9	1,29	1696,22	32,61	6205,31	32,61	6205,31
23	120-140*	130,0	753,22	123,3	0,68	891,10	0,80	151,45	0,80	151,45
24	140-160*	150,0	774,43	134,4	0,03	45,31	0,00	0,22	0,00	0,
25	160-180*	170,0	792,36	146,2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,
26	180-200*	190,0	833,63	155,6	2,38	3119,00	0,00	0,05	0,00	0,
27	200-220*	210,0	842,33	169,6	2,91	3817,45	0,00	0,01	0,00	0,
28	220-240*	230,0	850,86	184,5	2,71	3549,75	0,00	0,00	0,00	0,
29	240-260*	250,0	859,50	200,1	2,38	3114,49	0,00	0,00	0,00	0,
30	260-280*	270,0	868,13	216,6	1,66	2169,39	0,00	0,00	0,00	0,
31	280-300*	290,0	876,77	233,9	1,42	1862,63	0,00	0,00	0,00	0,
32	300-320*	310,0	883,17	252,4	1,05	1369,70	0,00	0,00	0,00	0,
33	320-340*	330,0	887,40	272,3	1,64	2153,00	0,00	0,00	0,00	0,
34	340-350*	345,0	891,10	287,6	0,74	964,27	0,00	0,00	0,00	0,
35	350-360*	355,0	894,24	298,0	0,69	900,42	0,00	0,00	0,00	0,
36	360-380*	370,0	899,14	313,8	2,79	3658,99	0,00	0,00	0,00	0,
37	380-400*	390,0	907,77	335,0	2,50	3278,05	0,00	0,00	0,00	0,
38	400-420*	410,0	918,70	356,0	3,26	4265,20	0,00	0,00	0,00	0,
39	420-440*	430,0	929,34	377,5	3,21	4208,06	0,00	0,00	0,00	0,
40	440-460*	450,0	939,47	399,5	2,29	2999,59	0,00	0,00	0,00	0,
41	460-480*	470,0	947,21	422,6	2,29	2999,12	0,00	0,00	0,00	0,
42	480-500*	490,0	952,41	447,0	4,21	5510,92	0,00	0,00	0,00	0,
43	>500*	650,0	1035,92	620,5	57,76	75669,46	0,00	0,00	0,00	0,00
Итого:					100,00	130998,97	100,00	19031,36	100,00	19031,36

Продолжение таблицы 4.7

Номера потоков по схеме		4		5		6	
Показатели		Название потоков		Газ висбрекинга		Конденсат	
						Острое орошение колонны К-3	
Расход (вт.ч. вода), кг/ч		166		1831,34		13964,57	
Расход (вт.ч. вода), м ³ /час		295,		1,85		20,70	
Расход воды (водяного пара), кг/ч		1		1831,34		3,4	
Температура, °С		40,0		40,0		40,	
Давление, кг/см ² (абс)		7		7,4		-	
Теплосодержание, Гкал/ч		0,07		0,07		0,2	
Плотность, ρ ²⁰		-		0,998		0,694	
Плотность при температуре продукта, кг/м ³		5		991,9		674,7	
Вязкость кинематическая при температуре продукта, сСт		2,16		0,66		0,4	
Расход (вт.ч. вода), кг/ч		19,1		18,0		93,	
№	Состав:	% масс.	кг/час	% масс.	кг/час	% масс.	кг/час
1	H2O	0,9	15,34	100,00	1831,34	0,0	3,45
2	Hydrogen	3,1	51,91	0,00	0,00	0,0	0,57
3	H2S	1,1	19,06	0,00	0,00	0,0	7,43
4	Methane	37,86	629,62	0,00	0,00	0,3	48,33
5	Ethane	16,44	273,48	0,00	0,00	0,6	87,42
6	Propane	12,53	208,41	0,00	0,00	1,5	209,40
7	Propene	3,4	57,97	0,00	0,00	0,3	50,15
8	i-Butane	1,7	28,73	0,00	0,00	0,5	70,14
9	n-Butane	4,5	74,94	0,00	0,00	1,7	246,92
10	12-Butadiene	0,7	12,50	0,00	0,00	0,4	58,56
11	13-Butadiene	0,8	13,99	0,00	0,00	0,3	42,55
12	i-Pentane	0,3	6	0,00	0,00	0,3	47,54
13	n-Pentane	0,3	5	0,00	0,00	0,4	56,73
14	1-Pentene	0,3	5	0,00	0,00	0,3	43,76
15	2M-1-butene	0,8	13,99	0,00	0,00	0,8	112,91
16	cis2-Pentene	0,1	2	0,00	0,00	0,1	23,56
17	2M-2-butene	0,1	2	0,00	0,00	0,1	20,33
18	n-Hexane	0,2	4	0,00	0,00	0,9	127,88
19	40-60*	3,9	66,32	0,00	0,00	7,5	1047,86
20	60-80*	2,6	43,67	0,00	0,00	9,4	1319,02
21	80-100*	4,7	79,18	0,00	0,00	33,43	4668,26
22	100-120*	2,8	47,12	0,00	0,00	39,64	5535,92
23	120-140*	0,0	0	0,00	0,00	0,9	135,64
24	140-160*	0,0	0	0,00	0,00	0,0	0,19
25	160-180*	0,0	0	0,00	0,00	0,0	0,00
26	180-200*	0,0	0	0,00	0,00	0,0	0,04
27	200-220*	0,0	0	0,00	0,00	0,0	0,01
28	220-240*	0,0	0	0,00	0,00	0,0	0,00
29	240-260*	0,0	0	0,00	0,00	0,0	0,00
30	260-280*	0,0	0	0,00	0,00	0,0	0,00
31	280-300*	0,0	0	0,00	0,00	0,0	0,00
32	300-320*	0,0	0	0,00	0,00	0,0	0,00
33	320-340*	0,0	0	0,00	0,00	0,0	0,00
34	340-350*	0,0	0	0,00	0,00	0,0	0,00
35	350-360*	0,0	0	0,00	0,00	0,0	0,00
36	360-380*	0,0	0	0,00	0,00	0,0	0,00
37	380-400*	0,0	0	0,00	0,00	0,0	0,00
38	400-420*	0,0	0	0,00	0,00	0,0	0,00
39	420-440*	0,0	0	0,00	0,00	0,0	0,00
40	440-460*	0,0	0	0,00	0,00	0,0	0,00
41	460-480*	0,0	0	0,00	0,00	0,0	0,00
42	480-500*	0,0	0	0,00	0,00	0,0	0,00
43	>500*	0,0	0	0,00	0,00	0,0	0,00
Итого:		100,00	1663,07	100,00	1831,34	100,00	13964,57

Продолжение таблицы 4.7

Номера потоков по схеме		7		8		9	
Показатели	Название потоков	Бензин висбрекинга		Циркуляционное орошение К-3		Вывод ЛГ из колонны К-3	
Расход (вт.ч. вода), кг/ч		1572,65		32500,00		51999,96	
Расход (вт.ч. вода), м ³ /час		2,33		45,08		82,19	
Расход воды (водяного пара), кг/ч		0,39		41,25		66,12	
Температура, °С		40,0		170,0		261,6	
Давление, кг/см ² (абс)		-		-		7,96	
Теплосодержание, Гкал/ч		0,03		2,79		7,43	
Плотность, ρ ²⁰		0,694		0,840		0,840	
Плотность при температуре продукта, кг/м ³		674,7		721,0		632,7	
Вязкость кинематическая при температуре продукта, сСт		0,45		0,46		0,24	
Расход (вт.ч. вода), кг/ч		93,5		176,2		176,2	
№	Состав:	% масс.	кг/час	% масс.	кг/час	% масс.	кг/час
1	H ₂ O	0,02	0,39	0,13	41,25	0,13	66,12
2	Hydrogen	0,00	0,06	0,00	0,35	0,00	0,55
3	H ₂ S	0,05	0,84	0,00	0,65	0,00	1,00
4	Methane	0,35	5,44	0,02	6,39	0,02	9,85
5	Ethane	0,63	9,85	0,02	6,93	0,02	11,11
6	Propane	1,50	23,58	0,03	8,73	0,03	13,98
7	Propene	0,36	5,65	0,01	2,19	0,01	3,51
8	i-Butane	0,50	7,90	0,01	2,09	0,01	3,36
9	n-Butane	1,77	27,81	0,02	6,35	0,02	10,18
10	12-Butadiene	0,42	6,59	0,00	1,25	0,00	2,01
11	13-Butadiene	0,30	4,79	0,00	1,07	0,00	1,71
12	i-Pentane	0,34	5,35	0,00	1,11	0,00	1,78
13	n-Pentane	0,41	6,39	0,00	1,24	0,00	1,99
14	1-Pentene	0,31	4,93	0,00	0,97	0,00	1,56
15	2M-1-butene	0,81	12,72	0,01	2,63	0,01	4,21
16	cis2-Pentene	0,17	2,65	0,00	0,52	0,00	0,83
17	2M-2-butene	0,15	2,29	0,00	0,46	0,00	0,74
18	n-Hexane	0,92	14,40	0,01	3,32	0,01	5,32
19	40-60*	7,50	118,01	0,08	24,58	0,08	39,38
20	60-80*	9,45	148,54	0,11	35,21	0,11	56,41
21	80-100*	33,43	525,72	0,61	198,71	0,61	318,78
22	100-120*	39,64	623,44	5,27	1714,30	5,26	2735,32
23	120-140*	0,97	15,27	4,43	1440,89	4,44	2310,98
24	140-160*	0,00	0,02	0,23	74,02	0,23	118,78
25	160-180*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
26	180-200*	0,00	0,00	15,27	4962,16	15,29	7950,72
27	200-220*	0,00	0,00	18,13	5892,29	18,12	9422,53
28	220-240*	0,00	0,00	16,25	5281,20	16,19	8421,08
29	240-260*	0,00	0,00	12,78	4154,03	12,80	6658,24
30	260-280*	0,00	0,00	7,70	2501,88	7,73	4020,94
31	280-300*	0,00	0,00	5,53	1797,29	5,55	2885,20
32	300-320*	0,00	0,00	3,29	1067,67	3,29	1709,09
33	320-340*	0,00	0,00	3,96	1287,16	3,97	2064,20
34	340-350*	0,00	0,00	1,41	458,52	1,41	733,85
35	350-360*	0,00	0,00	1,08	351,99	1,08	563,34
36	360-380*	0,00	0,00	2,79	908,30	2,79	1451,61
37	380-400*	0,00	0,00	0,69	225,50	0,66	344,52
38	400-420*	0,00	0,00	0,10	33,14	0,10	49,72
39	420-440*	0,00	0,00	0,01	3,30	0,01	4,96
40	440-460*	0,00	0,00	0,00	0,28	0,00	0,43
41	460-480*	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,07
42	480-500*	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02
43	>500*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Итого:		100,00	1572,65	100,00	32500,00	100,00	51999,96

Продолжение таблицы 4.7

Номера потоков по схеме		10		11		12	
Показатели	Название потоков	Горячее орошение К-3		ЛГВТ-22		Турбулизатор в печь	
Расход (вт.ч. вода), кг/ч		41433,53		43999,96		8000,00	
Расход (вт.ч. вода), м ³ /час		65,46		69,44		12,63	
Расход воды (водяного пара), кг/ч		52,68		55,94		10,17	
Температура, °С		261,6		261,7		261,6	
Давление, кг/см ² (абс)		-		-		-	
Теплосодержание, Гкал/ч		5,91		6,29		1,14	
Плотность, ρ ²⁰		0,840		0,840		0,840	
Плотность при температуре продукта, кг/м ³		632,7		632,7		632,7	
Вязкость кинематическая при температуре продукта, сСт		0,24		0,24		0,24	
Расход (вт.ч. вода), кг/ч		176,2		176,2		176,2	
№	Состав:	% масс.	кг/час	% масс.	кг/час	% масс.	кг/час
1	H2O	0,13	52,68	0,13	55,94	0,13	10,17
2	Hydrogen	0,00	0,44	0,00	0,47	0,00	0,08
3	H2S	0,00	0,80	0,00	0,85	0,00	0,15
4	Methane	0,02	7,85	0,02	8,33	0,02	1,51
5	Ethane	0,02	8,85	0,02	9,40	0,02	1,71
6	Propane	0,03	11,14	0,03	11,83	0,03	2,15
7	Propene	0,01	2,79	0,01	2,97	0,01	0,54
8	i-Butane	0,01	2,67	0,01	2,84	0,01	0,52
9	n-Butane	0,02	8,11	0,02	8,61	0,02	1,57
10	12-Butadiene	0,00	1,60	0,00	1,70	0,00	0,31
11	13-Butadiene	0,00	1,36	0,00	1,45	0,00	0,26
12	i-Pentane	0,00	1,42	0,00	1,51	0,00	0,27
13	n-Pentane	0,00	1,59	0,00	1,69	0,00	0,31
14	1-Pentene	0,00	1,24	0,00	1,32	0,00	0,24
15	2M-1-butene	0,01	3,35	0,01	3,56	0,01	0,65
16	cis2-Pentene	0,00	0,66	0,00	0,70	0,00	0,13
17	2M-2-butene	0,00	0,59	0,00	0,63	0,00	0,11
18	n-Hexane	0,01	4,24	0,01	4,50	0,01	0,82
19	40-60*	0,08	31,38	0,08	33,33	0,08	6,06
20	60-80*	0,11	44,95	0,11	47,73	0,11	8,68
21	80-100*	0,61	254,01	0,61	269,74	0,61	49,04
22	100-120*	5,26	2179,50	5,26	2314,50	5,26	420,82
23	120-140*	4,44	1841,38	4,44	1955,44	4,44	355,53
24	140-160*	0,23	94,64	0,23	100,51	0,23	18,27
25	160-180*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
26	180-200*	15,29	6335,13	15,29	6727,53	15,29	1223,19
27	200-220*	18,12	7507,86	18,12	7972,91	18,12	1449,62
28	220-240*	16,19	6709,91	16,19	7125,53	16,19	1295,55
29	240-260*	12,80	5305,28	12,80	5633,89	12,80	1024,35
30	260-280*	7,73	3203,88	7,73	3402,33	7,73	618,61
31	280-300*	5,55	2298,93	5,55	2441,33	5,55	443,88
32	300-320*	3,29	1361,80	3,29	1446,15	3,29	262,94
33	320-340*	3,97	1644,76	3,97	1746,63	3,97	317,57
34	340-350*	1,41	584,73	1,41	620,95	1,41	112,90
35	350-360*	1,08	448,87	1,08	476,67	1,08	86,67
36	360-380*	2,79	1156,64	2,79	1228,28	2,79	223,32
37	380-400*	0,66	274,51	0,66	291,51	0,66	53,00
38	400-420*	0,10	39,62	0,10	42,07	0,10	7,65
39	420-440*	0,01	3,95	0,01	4,19	0,01	0,76
40	440-460*	0,00	0,34	0,00	0,36	0,00	0,07
41	460-480*	0,00	0,05	0,00	0,06	0,00	0,01
42	480-500*	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00
43	>500*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Итого:		100,00	41433,53	100,00	43999,96	100,00	8000,00

Продолжение таблицы 4.7

Номера потоков по схеме		13		14		15	
Показатели	Название потоков	Холодный ВБО		Водяной пар в колонну К-3		Кубовый остаток К-3	
	Расход (вт.ч. вода), кг/ч	8000,00		2000,00		116425,96	
	Расход (вт.ч. вода), м ³ /час	9,54				157,19	
	Расход воды (водяного пара), кг/ч	12,20				177,46	
	Температура, °С	236,6		300,0		374,4	
	Давление, кг/см ² (абс)	-				-	
	Теплосодержание, Гкал/ч	0,94				24,47	
	Плотность, ρ ²⁰	0,982				0,982	
	Плотность при температуре продукта, кг/м ³	838,8				740,7	
	Вязкость кинематическая при температуре продукта, сСт	5,02				1,14	
	Расход (вт.ч. вода), кг/ч	476,9				476,9	
№	Состав:	% масс.	кг/час	% масс.	кг/час	% масс.	кг/час
1	H2O	0,15	12,20	100,00	2000,00	0,15	177,46
2	Hydrogen	0,00	0,00			0,00	0,00
3	H2S	0,00	0,00			0,00	0,00
4	Methane	0,00	0,00			0,00	0,00
5	Ethane	0,00	0,00			0,00	0,00
6	Propane	0,00	0,00			0,00	0,00
7	Propene	0,00	0,00			0,00	0,00
8	i-Butane	0,00	0,00			0,00	0,00
9	n-Butane	0,00	0,00			0,00	0,00
10	12-Butadiene	0,00	0,00			0,00	0,00
11	13-Butadiene	0,00	0,00			0,00	0,00
12	i-Pentane	0,00	0,00			0,00	0,00
13	n-Pentane	0,00	0,00			0,00	0,00
14	1-Pentene	0,00	0,00			0,00	0,00
15	2M-1-butene	0,00	0,00			0,00	0,00
16	cis2-Pentene	0,00	0,00			0,00	0,00
17	2M-2-butene	0,00	0,00			0,00	0,00
18	n-Hexane	0,00	0,00			0,00	0,01
19	40-60*	0,00	0,00			0,00	0,05
20	60-80*	0,00	0,01			0,00	0,11
21	80-100*	0,00	0,06			0,00	0,91
22	100-120*	0,00	0,34			0,00	4,97
23	120-140*	0,00	0,38			0,00	5,52
24	140-160*	0,00	0,04			0,00	0,57
25	160-180*	0,00	0,00			0,00	0,00
26	180-200*	0,12	9,61			0,12	139,81
27	200-220*	0,26	21,20			0,26	308,02
28	220-240*	0,38	30,31			0,38	439,74
29	240-260*	0,56	44,98			0,56	654,79
30	260-280*	0,59	47,45			0,59	697,42
31	280-300*	0,71	56,87			0,71	831,26
32	300-320*	0,67	53,74			0,67	781,79
33	320-340*	1,25	99,99			1,25	1475,62
34	340-350*	0,63	50,75			0,63	739,57
35	350-360*	0,63	50,36			0,63	739,31
36	360-380*	2,90	232,25			2,90	3347,54
37	380-400*	2,93	234,46			2,93	3393,23
38	400-420*	3,92	313,41			3,92	4561,77
39	420-440*	3,88	310,21			3,88	4516,44
40	440-460*	2,77	221,26			2,77	3220,62
41	460-480*	2,77	221,25			2,77	3220,28
42	480-500*	5,08	406,55			5,08	5917,39
43	>500*	69,78	5582,32			69,78	81251,76
Итого:		100,00	8000,00	100,00	2000,00	100,00	116425,96

Расчеты, приведенные в таблице, свидетельствуют, что производительность установки может быть увеличена. Полученные данные подтверждают, что колонна эксплуатируется в неоптимальном режиме, верхняя часть оказывается недозагруженной. Увеличение конверсии при повышении температуры на выходе обеспечит работоспособность и печи, и ректификационной колонны на проектной производительности, изменится только материальный баланс и тепловые потоки. Для проведения дополнительных расчетов колонны необходимы данные по измененному материальному балансу и качественные характеристики продуктов.

В связи с переработкой сернистых и высокосернистых нефтей, возникает проблема защиты заводского оборудования от коррозии, обусловленной оксидами серы и сероводородом, с этой целью были разработаны защитные покрытия, которые существенно увеличивают износостойкость металлических и керамических покрытий [133, 140-142].

4.4 Повышение стабильности остатков висбрекинга и топочных мазутов

Результаты исследований по объяснению, в некоторых случаях, возможных причин закоксовывания аппаратуры термолиза традиционных непарафинистых нефтей приведены в работах [35, 143, 144].

Повышения стабильности можно добиться за счет повышения фазовой стабильности сырья путем вовлечения остатков, содержащих значительное количество смол и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), высокоароматизированных газойлей каталитического крекинга и др.

Смолы и ПАУ пентизируют ядра мицелл асфальтенов. Иными словами, смолы и ПАУ сольватируют ядра асфальтенов и тем самым повышают устойчивость коллоидной системы.

Следовательно, стабилизировать коллоидную систему НДС гудрона Усинской нефти можно, добавляя остатки Ярегской нефти, которая содержит значительное количество смол и ПАУ. В Таблицах 4.8 и 4.9 приведены физико-химические свойства различных образцов Ярегской нефти и гудрона – вакуумного остатка с температурой кипения свыше 500°C. Сумма парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов в этом гудроне достигает 58,77 % масс. Следует отметить, что приведенные данные в целом согласуются со сведениями из других источников.

Таблица 4.8 – Физико-химические свойства образцов Ярегской нефти

Плотность при 20°C, г/см ³	0,9381-0,9503
Содержание серы, % масс.	1,27-1,34
Выкипает до температуры, % масс.:	
До 200°C	2,15-3,09
До 350°C	22,07-25,10
Содержание остатка+520°C, % масс.	32,76-47,76
Парафины, % масс.	0,51-5,82
Смолы, % масс.	20, 12-28,39
Асфальтены, % масс.	1,51-3,71

Таблица 4.9 – Физико-химические свойства образца гудрона Ярегской нефти

Температура выкипания, °C	Более 500
Плотность при 20 °C, г/см ³	0,9518
Содержание серы, % масс.	1,31
Коксуемость по Конрадсону (по данным ЭФС)	17,10
Парафино-нафтеновые, % масс.	21,65
Смолы, % масс.	28,10
Ароматические и ПАУ, % масс.	37,12
Сумма парафино-нафтеновых и ароматических, % масс.	58,77

Асфальтены, % масс.	13,13
Сумма смол и асфальтенов, % масс.	41,23

Изложенные предположения были подтверждены на практике. Так, проведенные нами лабораторные испытания и опытно-промышленный эксперимент показали возможность эксплуатации установки на гудроне Усинской нефти с получением остатка с ОПО не более 0,1% и снижением вязкости в 5-6 раз при условии вовлечения в сырье (к гудрону Усинской нефти) не менее 20-30% гудрона Ярегской нефти.

4.5 Изучение влияния реакционной камеры на стабильность продуктов висбрекинга

По сравнению с печной технологией висбрекинга, осуществляемой при высокой температуре и малом времени пребывания, технология висбрекинга с реакционной камерой (сокерный) имеет следующие преимущества:

- меньшее потребление топлива;
- меньшие капитальные вложения;
- более длительный межремонтный пробег;
- меньшая чувствительность к изменению температуры и качеству сырья;
- большая селективность по отношению к выходу газойля.

Для оценки воздействия реакционной камеры (сокера) на стабильность конечного продукта была внедрена система пробоотбора, обеспечивающая отбор проб продуктов реакции на выходе из печи (П-1) до её поступления в реакционную камеру. В ходе эксперимента проводился периодический отбор проб исходного сырья, промежуточного продукта после печи П-1 на входе в сокер и конечного остатка висбрекинга. Для всех образцов определялись плотность, кинематическая вязкость и фракционный состав. С целью

обеспечения сопоставимости результатов определение общего потенциального осадка (ОПО) выполнялось для фракций с идентичным дистилляционным распределением.

Статистические данные по динамике кинематической вязкости исследованных продуктов представлены на Рисунках 4.6-4.9, а их ключевые качественные характеристики приведены в Таблице 4.10.

Анализ экспериментальных данных выявил, что образцы остатка висбрекинга (фракция $>360^{\circ}\text{C}$) во всех случаях характеризуются повышенными значениями ОПО по сравнению с промежуточным продуктом на выходе из печи П-1 (аналогичная фракция $>360^{\circ}\text{C}$). Это свидетельствует о значительном изменении коллоидной стабильности высококипящих компонентов в течение времени пребывания в реакционной камере.

Однако корректная интерпретация данных требует учета комплекса факторов. Наблюдаемое снижение вязкости остатка висбрекинга по сравнению с потоком на входе в сокер указывает на продолжение термических превращений (крекинг, конденсация) непосредственно в аппарате, что также может влиять на ОПО. Таким образом, полученные результаты отражают интегральный эффект процессов, протекающих в реакционной камере при заданных технологических параметрах, и не позволяют однозначно атрибутировать изменение стабильности исключительно негативному влиянию сокера. Таким образом, полученные данные характеризуют сам процесс термических превращений, протекающих в конкретном аппарате при конкретных технологических параметрах.

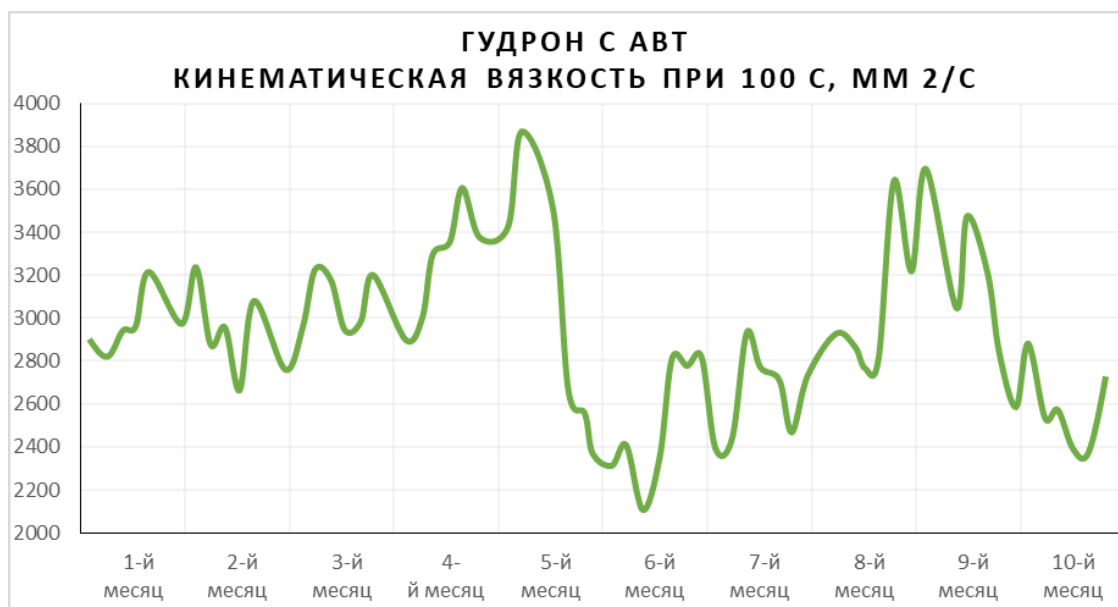


Рисунок 4.6 – Изменение вязкости сырья висбрекинга – гудрона АВТ

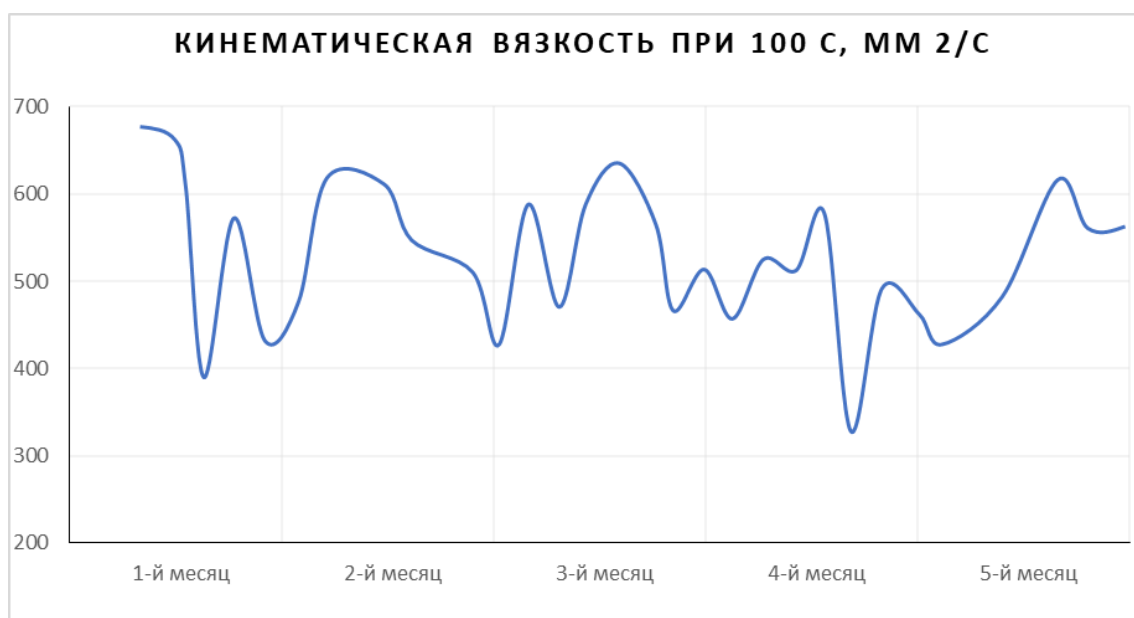


Рисунок 4.7 – Изменение вязкости продуктов висбрекинга

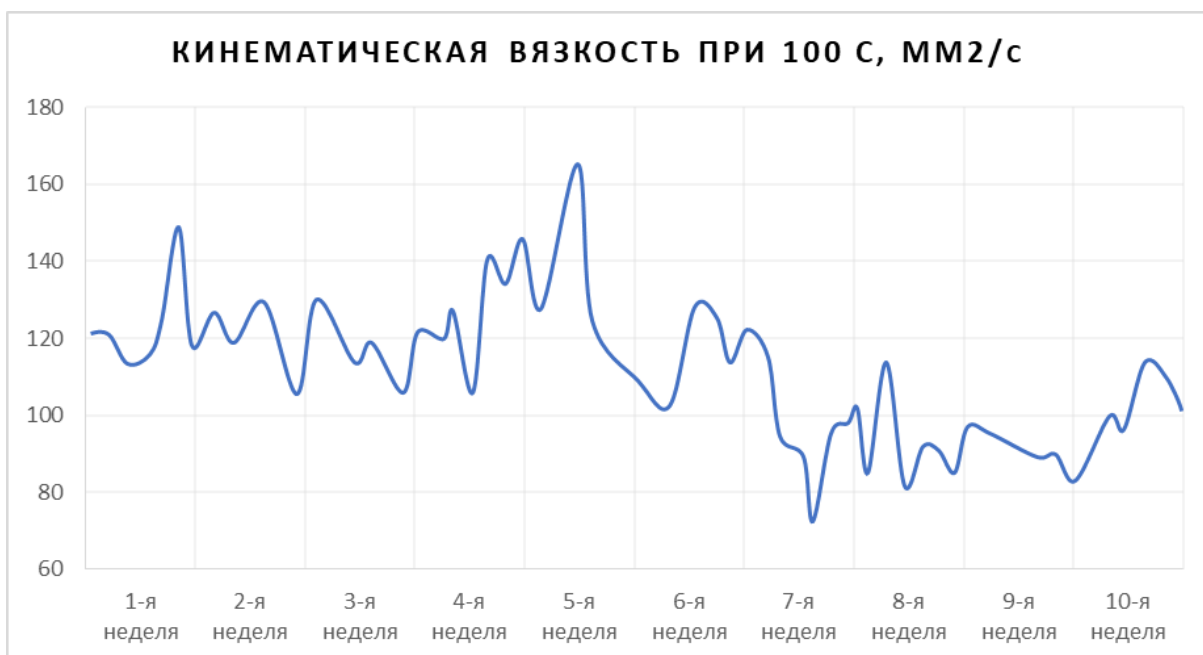


Рисунок 4.8 – Изменение вязкости продуктов висбрекинга

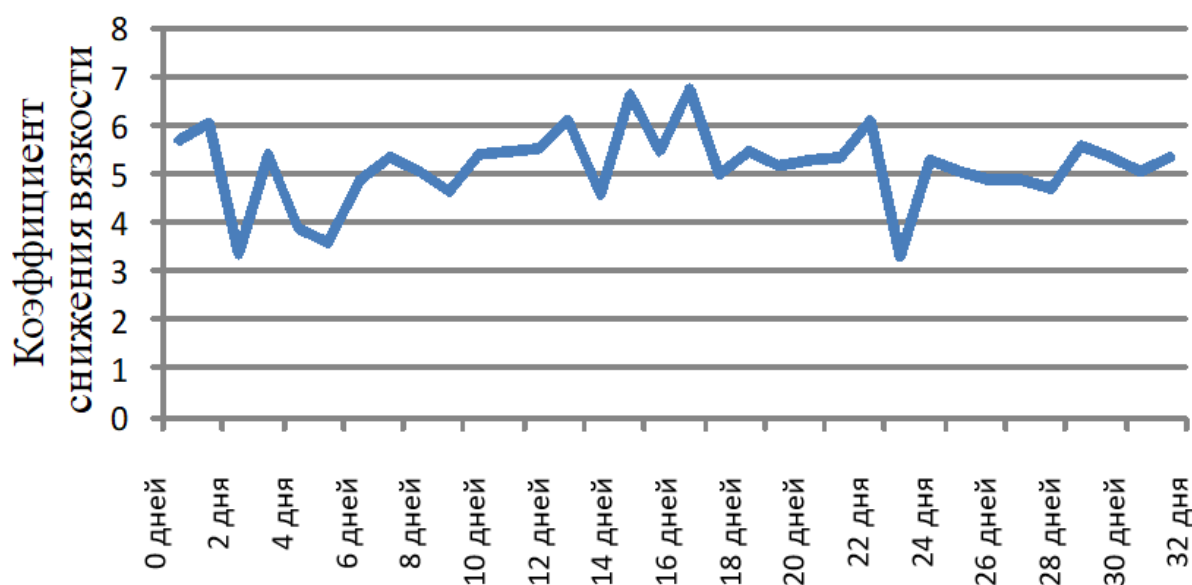


Рисунок 4.9 – Коэффициент снижения вязкости

Проведенный анализ позволяет предположить, что повышенная концентрация высших парафиновых углеводородов в остатке висбрекинга (почти двукратное превышение относительно исходного гудрона) является ключевым фактором, детерминирующим его коллоидную нестабильность.

Исключение составляет товарный мазут после узла смешения, где данный эффект нивелируется.

Высокая парафинистость сырья инициирует преимущественное протекание реакций крекинга ароматических и асфальтеновых структур в выносной реакционной камере, чему способствуют пониженная температура и увеличенное время пребывания. Несмотря на снижение стабильности промежуточного продукта на выходе из реактора, последующее смешение с диспергирующей добавкой (разбавителем) обеспечивает стабилизацию системы за счет пептизирующего действия ароматических компонентов разбавителя. Данный технологический прием позволяет достичь требуемых нормативных показателей по общему потенциальному осадку (ОПО) для товарного котельного топлива (Таблица 4.10).

Таблица 4.10 – Характеристика продуктов висбрекинга [147, 148]

Наименование показателей	Сырье висбрекинга	Продукт после П-1	Висбрекинг-остаток	Продукт после П-1	Висбрекинг-остаток	Продукт после П-1	Висбрекинг-остаток	Сырье висбрекинга	Продукт после П-1	Висбрекинг-остаток
Исходные продукты										
Плотность при 20°C, кг/м ³	978,9	948,8	970,4	964,7	982,3	952,6	982,2	983,5	975,8	973,8
Кинематическая вязкость при 100°C, мм ² /с	245,2	46,84	58,47	86,3	127,5	40,3	105,1	652,8	106,7	111,2
Фракционный состав, °C										
-температура начала кипения, °C	356	195	218	203	216	201	223	359	310	216
- выход до 360°C, % об.	0,6	11,1	9,0	10,5	7,5	18,5	8,0	0,1	11,5	8,2
Фракция 360°C+										
Кинематическая вязкость при 100°C, мм ² /с	275,4	156,5	140,6	458,6	356,7	413,6	335,8	703,2	375,3	341,5
ОПО химическое старение, % масс.	0,067	0,075	0,220	0,067	0,083	0,040	0,160	0,090	0,051	более 25 минут
ОПО термическое старение, % масс.	0,015	0,050	0,150	0,027	0,045	0,024	0,079	0,020	0,041	0,110
Стабильность по пятну, балл	1,0	1,0	2,0	1,0	2,0	1,0	3,0	1,0	1,0	5,0

4.6 Опытнo-промышленные испытания

Технологический комплекс висбрекинга, эксплуатируемый ООО «ЛУКОЙЛ-УНП», был введен в промышленную эксплуатацию в октябре 2007 года. Базовое проектирование реконфигурации установки атмосферно-вакуумной перегонки (АТ-2) под процесс висбрекинга было выполнено Государственным унитарным предприятием «Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан». Разработка рабочей документации осуществлена Акционерным обществом «Омскнефтехимпроект». Проектная мощность модернизированного производства составляет 800 тысяч тонн в год по исходному сырью.

Опытнo-промышленный пробег был проведен с подачей в качестве турбулизатора в змеевики печи П-1 технической воды. Результаты эксперимента показали, что предполагаемого увеличения коэффициента снижения вязкости не произошло, вместо этого наблюдалось увеличение количества кислых стоков и увеличение энергозатрат с чрезвычайно неустойчивой работой ректификационной колонны.

Последующий опытнo-промышленный пробег показал возможность эксплуатации установки на гудроне Усинской нефти с получением остатка с ОПО не более 0,1% и снижением вязкости в 5-6 раз при условии вовлечения в сырье (к гудрону Усинской нефти) не менее 20-30% гудрона Ярегской нефти.

Опытный пробег был проведен при двух режимах с изменением температуры на выходе из печи, с отбором и последующим анализом продуктов на входе и выходе из сокера. Увеличение температуры на выходе из змеевика печи с $\sim 430^{\circ}\text{C}$ до 453°C привело к увеличению выхода остатка висбрекинга с 6,2% масс. до 6,62% масс. с обеспечением качества висбрекинг-остатка по всем показателям, в том числе по ОПО. Таким образом, реализация мероприятий по поиску оптимального технологического режима позволяет повысить маржинальный доход ООО «ЛУКОЙЛ-УНП» на 66,1 млн рублей в год.

Кроме того, в этих исследованиях нами рассмотрено влияние эффективности процесса висбрекинга на технологические цепочки НПЗ топливного и нефтехимического направления [147-149].

Основные результаты по теме диссертационной работы изложены в публикациях [132-138, 140-142, 145-151].

Выводы к главе 4

1) Расчет печи коксования с применением моделей и соответствующей программы, учитывающей физико-химическую гидродинамику двухфазного многокомпонентного потока, показал возможность увеличения температуры змеевика печи до 450-455°C без возрастания коксоотложения и кризисов теплообмена.

2) Расчеты колонны по программе ASPEN HYSYS с учетом фракционного состава долей низкокипящих компонентов в смеси на орошение, габаритов колонн и внутренних устройств, балансов материальных и тепловых потоков показали возможность более полной загрузки системы ректификации и повышения доли остатка, бензина и газойлей процесса висбрекинга.

3) При проведении промышленных экспериментов на установке висбрекинга ООО «ЛУКОЙЛ-УНП» было показано, что компаундирование гудрона Усинской нефти с гудроном Ярегской нефти, содержащим до 62% масс. смол и ароматических углеводородов до 20-30% масс., приводит к получению остатка с ОПО не более 0,1% и снижению вязкости в 5-6 раз, что согласуется с теорией коллоидного строения нефтяных дисперсных систем.

4) Проведенные технические решения показали значительный экономический эффект, т.е. повышение маржинального дохода ООО «ЛУКОЙЛ-УНП» на 66,1 млн рублей в год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе представлений о процессе осаждения асфальтенов в НДС разработана колориметрическая методика определения общего потенциального осадка (ОПО) – характеристики фазовой стабильности коллоидной НДС.

2. Проведенный анализ образцов сырья и продуктов процесса висбрекинга с использованием методов ПМР, ЭПР, ТГА и ИК-Фурье-спектроскопии свидетельствует, что все изученные остатки – высокопарафинистые. «Средние» молекулы этих остатков висбрекинга характеризуются небольшим числом ароматических колец (до 2-3), с 3-6 длинными алкильными заместителями, в которых число атомов углерода достигает 7. Это свидетельствует о сохранении высокой степени парафинистости в остатках висбрекинга парафинистых нефтей. Установлено, что средняя молекулярная масса остатка в процессе висбрекинга уменьшается в 1,4 раза по сравнению с гудроном.

3. С применением ЭФС установлено, что энергия межмолекулярного взаимодействия (ММВ) уменьшается в процессе висбрекинга от 41 кДж/моль для гудрона до 39 кДж/моль у остатка висбрекинга, что связано с термолизом асфальтосмолистых веществ. Установлена тенденция к снижению ОПО сырья и конечных продуктов висбрекинга с уменьшением энергии ММВ, за исключением остатка висбрекинга, для которого характерна повышенная концентрация стабильных свободных радикалов и парафино-нафтенных компонентов. Так, максимальный ОПО наблюдается для гудрона, который обладает большей энергией ММВ, – 41 кДж/моль, а минимальное значение ОПО соответствует топчному мазуту с энергией ММВ, равной 27 кДж/моль.

4. Показано, что в гудроне, сырье, остатках и продуктах висбрекинга высокопарафинистых нефтей сумма ароматических и парафино-нафтенных углеводородов повышает коллоидную стабильность, а сумма смол и асфальтенов её снижают. Баланс содержания асфальто-смолистых веществ, ароматических и парафино-нафтенных углеводородов имеет важное значение для стабилизации сырья и продуктов висбрекинга. Поэтому введение вакуумного газойля с установки

АВТ, содержащего до 30-40% масс. ароматических и 40-45% масс. парафино-нафтеновых углеводородов, способствует стабилизации продуктов висбрекинга за счет уменьшения энергии ММВ в НДС.

5. Показано, что увеличение доли отгона фракции с температурой кипения до 350°C, содержащей парафино-нафтеновые углеводороды, способствует повышению стабильности остатка висбрекинга по ОПО.

6. Расчет печи коксования с применением моделей и соответствующей программы, учитывающей физико-химическую гидродинамику двухфазного многокомпонентного потока, показал возможность увеличения температуры змеевика печи до 450-455°C без возрастания коксоотложения и кризисов теплообмена. Расчеты колонны по программе ASPEN HYSYS с учетом фракционного состава долей низкокипящих компонентов в смеси на орошение, габаритов колонн и внутренних устройств, балансов материальных и тепловых потоков показали возможность увеличения загрузки системы ректификации и повышения доли остатка, бензина и газойлей процесса висбрекинга.

7. При проведении промышленных экспериментов на установке висбрекинга ООО «ЛУКОЙЛ-УНП» показано, что компаундирование гудрона Усинской нефти с гудроном Ярегской нефти, содержащим до 62% масс. смол и ароматических углеводородов до 20-30% масс., приводит к получению остатка с ОПО не более 0,1% и снижению вязкости в 5-6 раз, что согласуется с теорией коллоидного строения нефтяных дисперсных систем. Опытный пробег показал, что увеличение температуры на выходе из змеевика печи с ~430°C до 453°C привело к увеличению выхода остатка висбрекинга с 62% масс. до 66,2% масс. с обеспечением качества висбрекинг-остатка по всем показателям, в том числе по ОПО. Проведенные технические решения показали значительный экономический эффект – повышение маржинального дохода ООО «ЛУКОЙЛ-УНП» на 66,1 млн рублей в год.

ПЕРЕЧЕНЬ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

АВТ – атмосферно-вакуумная трубчатка

АСВ -асфальто-смолистые вещества

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

КЭФ – кинетический компенсационный эффект

НДС – нефтяная дисперсная система

ИК – инфракрасный

УФ – ультрафиолет

ОПО – общий потенциальный осадок

ЭФС – электронная феноменологическая спектроскопия

ПМЦ – парамагнитные центры

ПМР – протонный магнитный резонанс

ПАУ – полициклические углеводороды

ТГА – термогравиметрический анализ

ДТА – дифференцируемая сканирующая калориметрия

ВБО – остаток висбрекинга

ММВ – межмолекулярное взаимодействие

ССЕ – сложные структурные единицы

УСМ – узел смешения мазутов

Список использованных источников

1. Тыртов, Е.С. Российская нефтепереработка: выживут сильнейшие / Е.С. Тыртов, Е.А. Демидова // Энергетическая политика. – 2021. – Т. 161. – № 7. – С. 38-47.
2. Стрельцов, А. Перспективы развития нефтесервисной отрасли в России до 2030 г. / А. Стрельцов, Г. Масаков // Мировая энергетика. – 2023. – С. 2-14.
3. Мировая энергетика // Топливо-энергетический комплекс. Тренды. События. Цифры. – 2024. – № 1. – С. 1-13.
4. Музлова, Г.Д. Нефтепереработка под санкциями / Г.Д. Музлова // Морские порты. – 2022. – № 6. – С. 52-54.
5. Слуковский, З.И. Греть, дымить и загрязнять: история мазута в России / З.И. Слуковский // Природа. – 2020. – № 7. – С. 3-12.
6. Восмерикова, Л.Н. Углубление переработки и сокращение углеродного следа. Приоритетные направления развития российской нефтегазовой отрасли / Л.Н. Восмерикова, А.В. Восмерилов // Нефть. Газ. Новации. – 2021. – Т. 246. – № 6. – С. 8-19.
7. Чернышева, Е.А. Повышение эффективности процесса перегонки нефти на НПЗ путем предварительного оптимального смешивания сырья (Обзор) / Е.А. Чернышева, И.В. Пискунов, В.М. Капустин // Нефтехимия. – 2020. – Т. 60. – № 1. – С. 3-19.
8. Низамова, Г. И. Закономерности кинетики жидкофазного термолиза и совершенствование технологии процесса висбрекинга: специальность 05.17.07 «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»: Диссертация на соискание кандидата технических наук / Низамова, Г. И.; УГНТУ. – Уфа, 2016. – 125 с.
9. Shao, M. A review and perspective on viscosity reduction development technologies for heavy oil / M. Shao, Y. Shao, Y. Wang, L. Fu, K. Liao, T. Zhu, Z. Yang // Petroleum Science and Technology. – 2025. – P.1-17.
10. Кургузов, И.М. Санкции – катализатор импортозамещения в

нефтепереработке / И.М. Кургузов // Нефтегазовая вертикаль. – 2022. – № 7-8. – С. 68-70.

11. Сок, С.М. Современные варианты облагораживания остатков нефтепереработки / С. М. Сок, Д. Д. Эллиот // 5-я Конференция России и стран СНГ по переработке тяжелых нефтяных остатков. – Москва – 2011. – С. 33-39.

12. Михеенко, Д.С. Нефтепереработка уходит в глубину / Д.С. Михеенко // Коммерсантъ (Guide Краснодарский край и Адыгея). – 2021. – № 155. – С. 7-9.

13. Prajapati, R. Slurry phase hydrocracking of heavy oil and residue to produce lighter fuels: An experimental review / R. Prajapati, K. Kohli, S.K. Maity // Fuel. – 2020. – V. 288, A.119686.

14. Капустин, В.М. Современное состояние и перспективы развития процессов переработки тяжелых нефтяных фракций и остатков / В.М. Капустин, Е.А. Чернышева // Мир нефтепродуктов. – 2009. – № 9-10. – С. 20-24.

15. Гилязова, Л.Д. Методы усовершенствования процессов по переработке тяжелых нефтяных остатков / Л.Д. Гилязова, Р.И. Морозов, В.В. Запылкина // Тезисы докладов межвузовской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука. Технология. Производство», Салават, 18 мая 2012 года. – Уфа. – 2012. – С. 41-43.

16. Ишкильдин, А.Ф. Висбрекинг нефтяных остатков / А.Ф. Ишкильдин. – Уфа: УГНТУ. – 2006. – 52 с.

17. Остриков, В.В. Топливо, смазочные материалы и технические жидкости / В.В. Остриков, А.И. Петрашев, С.Н. Сазонов, А.В. Забродская. – Москва, Вологда: Инфра-Инженерия. – 2019. – 246 с.

18. Солодова, Н.Л. Висбрекинг / Н.Л. Солодова, Е.А. Емельянычева. – Министерство образования и науки РФ, Казанский национальный исследовательский технологический университет. – Казань: КНИТУ. – 2014. – 135 с.

19. Медведев, Д.В. Термический крекинг нефтешлама на металлическом сплаве / Д.В. Медведев, С.А. Уханев, Н.С. Филиппов, А.Ю. Сотников, Г.В. Боженков, Е.В. Рудякова // Материалы IX Всероссийской научно-практической

конференции с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов». – Иркутск: ИРНИТУ. – 2019. – С. 155-157.

20. Городецкая, Ю.И. Аналитический обзор технологий крекинга тяжёлых нефтяных остатков / Ю.И. Городецкая // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – № 5. – С. 67-69.

21. Пивоварова, Н.А. Висбрекинг нефтяного сырья / Н.А. Пивоварова, Б.П. Туманян, Б.И. Белинский. – М.: Техника. – 2002. – 64 с.

22. Jafarian, M. Emerging technologies for catalytic gasification of petroleum residue derived fuels for sustainable and cleaner fuel production – An overview / M. Jafarian, P. Haseli, S. Saxena, B. Dally // Energy Reports. – 2023. – V. 9. – P. 3248-3272.

23. Vishnyakov, A. Vanadium and Nickel Recovery from the Products of Heavy Petroleum Feedstock Processing: A Review / A. Vishnyakov // Metals. – 2023. – V.13. – P.1031.

24. Везилов, Р.Р. Основные практические закономерности и особенности процесса висбрекинга / Р.Р. Везилов // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17. – № 3. – С. 189-195.

25. Кирилин, Г.М. Этапы химизма висбрекинга / Г.М. Кирилин, А.Ю. Исаков, А.К. Гиниятуллина, А.О. Исаева // Традиционная и инновационная наука: история, современное состояние, перспективы: сборник статей Международной научно-практической конференции. – Т. 3. – Уфа: ООО ОМЕГА САЙНС. – 2019. – С. 21-22.

26. Yuan, P.Q. Visbreaking of heavy oil under supercritical water environment / P.Q. Yuan, Z.M. Cheng, W.K. Yuan, Y. Xing, Y.X. Chen // Industrial and engineering chemistry research. – 2018. – V. 57. - No. 3. – P. 867-875.

27. Xu, Y.J. Continuous visbreaking of heavy oil in the presence of hot compressed water / Y.J. Xu, Y.F. Sun, J.Y. Yang, Z.B. Huang, P.Q. Yuan // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2022. – V. 61. – No. 3. – P. 5129-5140.

28. Пэн, Ж. Стратегии добавления тетралина при термической обработке тяжелой нефти / Ж. Пэн, Д.Х. Юань, Л.Ш. Дай, Ч.Ц. Шао, Ц.И. Ян, Ц.Б. Хуан, Л.

Чжань, Ц.Х. Гун, П.Ц. Юан // Журнал аналитического и прикладного пиролиза. – 2023. – № 170. – С. 105885-105890.

29. Тин, Я. Исследование пиролиза тяжелой нефти в сверхкритическом циклогексане: эксперименты и моделирование молекулярной динамики / Я. Тин, Ч. Сянбо, В. Литао, В. Чуантао, Г. Сяомин, Ф. Тао, Ф. Фэн // Электронный журнал SSRN. – 2022. – № 1. – С. 894-906.

30. Ван, Р. Разрушение тяжелой нефти с помощью инициатора в сверхкритическом бензоле / Р. Ван, Л.Т. Ван, Л.Х. Ван, И.Д. Лю, Ц.И. Ян, Ц.Б. Хуан, П.Ц. Юань // Журнал аналитического и прикладного пиролиза. – 2023. – № 167. – С. 10238-10250.

31. Чжао, Ф. Обзор высокотемпературной пены для улучшения эффекта парового прорыва: механизм и применение пены / Ф. Чжао, К. Ван, Г. Ли, Г. Чжу, Л.Лю, И. Цзян // Энергетические технологии. – 2022. – Т. 3. – № 10. – С. 567-589.

32. Сунь, Ю.Ф. Моделирование молекулярной динамики растворения субкритической воды в тяжелой нефти: (II) влияние гетероциклических ароматических углеводородов / Ю.Ф. Сунь, С.Ф. Чэнь, Ц.И. Ян, Ц.Б. Хуан, П.Ц. Юань // Наука и техника в нефтяной промышленности. – 2022. – № 217. – С. 110893-110895.

33. Shisong, Ren. A novel Visbreaking-Supercritical Fluid extraction (SFE) strategy for efficient upgrading of vacuum residue: Experimental optimization and molecular dynamics insights / R. Shisong, H. Ying, L. Cheng, F. Weiyu, W. Van den bergh, V. Aikaterini // Separation and Purification Technology. – 2025. – V. 373. – P. 18.

34. Магарил, Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти / Р.З. Магарил – Л.: Химия. Ленинградское отделение. – 1985. – 279 с.

35. Валявин, Г.Г., Физико-химические особенности термоллиза сложных углеводородных систем. Эксперимент. Теория. Технология / Г.Г. Валявин, М.Ю. Доломатов, А.И. Ылясов, Н.Ф. Юрченко. – СПб.: Недра. – 2017. – 350 с.

36. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа / С.А. Ахметов – Уфа: Гилем. – 2002. – 672 с.

37. Lewic, I.C. Chemistry of carbonization / I.C. Lewic // Carbon. – 1982. – V. 20. – № 6. – P. 519-529.
38. Хайрудинов, Р.И. Особенности газообразования при термоллизе высокосернистого нефтяного сырья / Р.И. Хайрудинов, М.Ю. Доломатов, Т.И. Сажина, И.Р. Хайрудинов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2017. – № 11. – С. 4-7.
39. Singh, J. Kinetic modelling of thermal cracking of petroleum residues: A critique / J. Singh, S. Kumar, M.O. Garg // Fuel Processing Technology. – 2012. – V. 94. – No. 1. – P. 131-144.
40. Абубакарова, З.Ш. Химические основы термических процессов / З.Ш. Абубакарова // Сборник статей Международной научно-практической конференции «Общество – наука – инновации». – Уфа: Omega science. – 2020. – Т. 1. – С. 16-17.
41. Fahim, M.A. Thermal Cracking and Coking / Mohamed A.Fahim, Taher A.Alsahhaf, Amal Elkilani // Fundamentals of Petroleum Refining. – 2010. – V. 6. – P. 123-152.
42. Speight, J.G. Handbook of Petroleum Refining / J.G. Speight. – CRC Press. – 2016. – 789 p.
43. Канделаки, Т.Л. Нефтепереработка, газопереработка и нефтехимия в РФ 2014-2025 гг. / Т.Л. Канделаки. – М.: ИнфоТЭК-КОНСАЛТИНГ. – 2015. – 554 с.
44. Мейерс, Р.А. Основные процессы нефтепереработки / Р.А. Мейерс / Справочник: пер. с англ. 3-го изд.; под ред. Глаголевой О.Ф., Лыкова О.П. – СПб.: ЦОП «Профессия». – 2011. – 944 с.
45. Petralito, G. Достижение оптимальной жесткости висбрекинга / G. Petralito, M. Respini // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2010. – № 7. – С. 38-41.
46. Хуторянский, Ф.М. Инженерное сервисное сопровождение применения специальных реагентов на секции «Висбрекинг» установки ЭЛОУ-АВТ-6 ОАО «Саратовский НПЗ» / Ф.М. Хуторянский, А.Н. Головин, В.М. Капустин и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2013. – № 2. – С. 3-9.

47. Khalaf, M.H. Magnetic treatment of petroleum and its relation with asphaltene aggregation (an atomistic investigation) / M.H. Khalaf, G.A. Mansoori, C.W. Yong // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2019. – V. 176. – No. 5. – P. 926-933.
48. Сюняев, З.И. Нефтяные дисперсные системы / З.И. Сюняев, Р.З. Сюняев, Р.З. Сафиева. – М.: Химия. – 1990. – 224 с.
49. Yen, T.F. Structure of petroleum asphaltene and its significance / T.F. Yen // *Energy Sources*. – 1974. – V. 1. – No. 4. – P. 447-456.
50. Mullins, O.C. The colloidal structure of crude oil and the structure of oil reservoirs / O.C. Mullins, S.S. Betancourt, M.E. Cribbs et al. // *Energy & Fuels*. – 2007. – V. 21. – No. 5. – P. 2785-2794.
51. Speigt, I.G. Structural analysis of Athabasca asphaltenes by proton magnetic resonance spectroscopy / I.G. Speigt // *Fuel*. – 1971. – V. 50. – No. 2. – P. 102-112.
52. Манжай, В.Н. Нефтяные дисперсные системы / В.Н. Манжай, Л.В. Чеканцева – Томск: Изд-во НИ ТПУ. – 2016. – 147 с.
53. Поконова, Ю.В. Высокоэффективные углеродные адсорбенты из продуктов переработки горючих ископаемых / Ю.В. Поконова. – М.: 1988. – С. 3-19.
54. Ancheyta, J. Asphaltenes Chemical Transformation during Hydroprocessing of Heavy Oils / J. Ancheyta, F. Trejo, M.S. Rana. – CRC Press. – 2009. – 461 p.
55. Потапов, А.В. Определение критических концентраций димерообразования и мицеллообразования асфальтенов в сырой нефти методом оптического кругового дихроизма / А.В. Потапов, С.Ф. Кольяков, В.Н. Крашенинников, В.С. Думеш // В сб. научных статей «Физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем и нефтегазовые технологии». – Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». – 2007. – С. 361-371.
56. Ганеева, Ю.М. Асфальтеновые наноагрегаты: Структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем / Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, Г.В. Романов // *Успехи химии*. – 2011. – Т. 80. – № 10. – С. 1034-1047.
57. Мургич, Х. Молекулярное моделирование фракций асфальтенов и смол в

нефтях / Х. Мургич // В сб. научных статей «Физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем и нефтегазовые технологии». – Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». – 2007. – С. 580.

58. Murgich, J. Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from the Athabasca Oil Sand / J. Murgich, J.A. Abanero, O.P. Strausz // *Energy Fuels*. – 1999. – V. 2. – No 13. – P. 278-286.

59. Zheng, C. Characterisation of asphaltenes exstracted from an Indonesian oil sand using NMR, DEPT and MALDI ToF / C. Zheng, M. Zhu, D. Zhang // *Energy Procedia*. – 2015. – V. 75. – No. 8. – P. 847-852.

60. Галимова, Г.А. Состав, свойства, структура и фракции асфальтенов нефтяных дисперсных систем / Г.А. Галимова, Т.Н. Юсупова, Д.А. Ибрагимова, И. Р. Якупов // *Вестник технологического университета*. – 2015. – Т. 18 – № 20. – С. 60-64.

61. Унгер, Ф.Г. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов / Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева - Новосибирск: Наука. – 1995. – 192 с.

62. Унгер, Ф.Г. Роль парамагнитных молекул в межмолекулярных взаимодействиях нефтяных дисперсных систем / Ф.Г. Унгер, Н.Н. Красногорская, Л.Н. Андреева. – Препринт. – № 11. – Томск: Институт химии нефти ТФ СО АН СССР. – 1987. – С. 46.

63. Мартынова, В.А. Исследование структурных особенностей веществ с переменными парамагнитными свойствами / В.А. Мартынова, О.В. Сопиенко, Л.Н. Андреева, Ф.Г. Унгер // Тезисы докладов международной конференции по химии нефти. – Томск: 1991. – С. 183-184.

64. Хайрудинов, И.Р. Оценка компонентного состава сложных структурных единиц нефтяных дисперсных систем / И.Р. Хайрудинов, Ф.Г. Унгер, З.И. Сюняев // *Химия и технология топлив и масел*. – 1987. – № 6. – С. 36-38.

65. Кузеев, И.Р. Фрактальные структуры при карбонизации нефтяного сырья / И.Р. Кузеев, И.Р. Мухаметзянов, Ю.М. Абызгильдин // *Химия твердого топлива*. – 1990. – № 6. – С. 91-94.

66. Burdelnaya, N.S. Geochemical Significance of the Molecular and Supramolecular Structures of Asphaltenes (A Review) / N.S. Burdelnaya, L.S. Borisova, D.A. Bushnev, A. A. Ilchenko // *Petroleum Chemistry*. – 2023. – V. 63. – P. 31-51.
67. Акбарзаде, К. Асфальтены проблемы и перспективы / К. Акбарзаде, А. Хаммани, А. Харат, Чжан Дэн, С. Аллексон, К. Джеферсон, Ш. Кабир, Дж. Маршалл, Р. Роджерс, О. Малликс, Т. Солбаккен и др. // *Нефтегазовое обозрение*. Издание компании «Шлюмберже (shlumberger)». – М.: 2007. – Т. 19. – № 2. – С. 28-42.
68. Глаголева, О.Ф. Повышение эффективности процессов подготовки и переработки нефти (обзор) / О.Ф. Глаголева, В.М. Капустин // *Нефтехимия*. – 2020. – Т. 60. – № 6. – С. 745-754.
69. Stratiev, D. How do feedstocks affect visbreaker operations? / D. Stratiev, K. Kirilov, Z. Belchev, P. Petkov // *Hydrocarbon Processing*. – 2008. – V. 86. – No. 6. – P. 105-112.
70. Sing, J.D. Effect of composition on long term stability of visbroken fuel oils / J.D. Sing, M.P. Kappon // *Erdöl und Kohle*. – 1993. – V. 46. – No. 7. – P. 292-295.
71. Kapoor, M.P. Effect of visbreaking severities on asphaltene agglomeration from residual fuel oils / M.P. Kapoor, I.D. Singh // *Fuel Science and Technology International*. – 1995. – V. 13. – No. 1. – P. 59-70.
72. Yan, Y. Storage Stability of Products from Visbreaking of Oilsands Bitumen / Y. Yan, G. N.C. Prado, A. Klerk // *Energy & Fuels*. – 2020. – V. 34. – No. 8. – P. 9585-9598.
73. Kapoor, M.P. Nuclear magnetic resonance spectroscopy studies of sediments derived from visbroken residues: stability studies / M.P. Kapoor, I.D. Singh // *Fuel Science and Technology International*. – 1995. – V. 13. – No. 1. – P. 1-15.
74. Kapoor, M.P. Diffuse reflectance infrared spectroscopic characterization of sediments derived from visbroken residual oils / M.P. Kapoor, I.D. Singh // *Fuel Science and Technology International*. – 1995. – V. 13. – No. 2. – P. 225-247.

75. Ramirez-Corredores, M.M. The Science and Technology of Unconventional Oils: Finding Refining Opportunities / M. M. Ramirez-Corredores. – Academic Press. – 2017. – 765 p.
76. Speight, J.G. Handbook of Petroleum Refining / J.G. Speight, H. Heinemann. – CRC Press. – 2017. – 790 p.
77. Abbaspourmehdiabadi, A. Viscosity and Stability of Visbroken Fractionated Oils: Master's Thesis /A. Abbaspourmehdiabadi // University of Calgary. – Calgary. – AB, Canada. – 2021. – P. 182.
78. Zhang, Hua-Jie. Reaction kinetics analysis of heavy oil visbreaking with reduced diffusion limitation / Hua-Jie Zhang, Yu-Yang Hu, Li-Tao Wang, Ya-Kun Zhu, Zi-Bin Huang, Pei-Qing Yuan // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2021. – V. 159. – P. 105296-105305.
79. Hourieh, Y. Fuel from Used Motor-Oil by Visbreaking Process / Y. Hourieh // Chemistry Research Journal. – 2020. – V. 5. – No. 4. – P. 219-225.
80. Tannousa, J.H. Impact of co-feeding cracked light products on visbreaking of vacuum residue deasphalted oil / J.H. Tannousa, Y. Yan, A. De Klerk // Fuel. – 2022. – V. 310. – Part B. – P. 104-117.
81. Сомов, В.Е. Висбрекинг гудрона / В.Е. Сомов, Д.А. Розенталь, А.М. Сыроежко, Д.В. Неронов, А.В. Пассет // Химия и технология топлив и масел. – 1999. – № 1. – С. 9-10.
82. Митусова, Т.Н. О некоторых вопросах технологии производства остаточных топлив / Т.Н. Митусова, И.А. Пугач, Н.П. Аверина // Химия и технология топлив и масел. – 2001. – № 2. – С. 6-7.
83. Головин, А.Н. Динамика процесса коксообразования на установке висбрекинга печного и с сокинг камерой / А.Н. Головин, Ф.М. Хуторянский, В.М. Капустин, М.М. Аббасов // Мир нефтепродуктов. – 2012. – № 5. – С. 9-12.
84. Везиров, Р.Р. Висбрекинг – технологии, проверенные практикой и временем / Р.Р. Везиров // Химия и технология топлив и масел. – 2010. – № 6. – С. 3-8.

85. Socorro, A.A.M. Viscosity of Characterized Visbroken Heavy Oils / A.A.M. Socorro // Master's Thesis. – University of Calgary. – Calgary. – AB. – Canada. – 2019. – 170 p.
86. Jack Visbreaking Process by Foster Wheeler / JACK // Oil & Gas Process Engineering. – 2019. – V. 6. – P. 2334-2345.
87. Meyers R.A. Handbook of Petroleum Refining Processes: Third Edition / R. A. Meyers. – McGraw-Hill Education LLC. – 2004. – P. 900.
88. Marquez, A. Viscosity of characterized visbroken heavy oils / A. Marquez, F.F. Schoeggl, S.D. Taylor, G. Hay, H.W. Yarranton. // Fuel. – 2020. – V. 271 – P. 117606.
89. Кондрашева, Н.К. Определение области стабильности низкосернистого судового остаточного топлива / Н.К. Кондрашева, К.И. Смышляева, В.А. Рудко, Р.Р. Коноплин, И.О. Деркунский // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2020. – Т. 78. – № 52. – С. 18-22.
90. Gädda, L.N. Oy gives product stability as much attention as conversion in visbreaking / L.N. Gädda // Oil and Gas Journal. – 1982. – V. 42. – No. 15. – P. 120-122.
91. Сотникова, Т.А. Опыт проектирования установок висбрекинга / Т.А. Сотникова, Н.А. Соснова // Химия и технология топлив и масел. – 2004. – № 2. – С. 38-39.
92. Бугай, В.Т. Оценка стабильности топлив, содержащих остаточные продукты переработки нефти / В.Т. Бугай, С.Н. Волгин, А.А. Саутенко // Химия и технология топлив и масел. – 2009. – № 4. – С. 50-53.
93. Ишкильдин, А.Ф. Опыт переработки асфальта деасфальтизации гудрона на промышленной установке термического крекинга / А.Ф. Ишкильдин, З.С. Галиуллин, М.М. Калимуллин и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1996. – № 5. – С. 19-21.
94. Ferrer, T. Thermal and Catalytic Steam Reactivity Evaluation of Athabasca Vacuum Gasoil / T. Ferrer, G. Luis // Master's Thesis. – University of Calgary. – Calgary. – AB. – Canada. – 2008. – No. 4. – P. 3676-3679.

95. Hollander, F. ABB Lummus Global B.V. Technical Information Package for Shell Thermal Conversion Technologies / F. Hollander, A. Keukens, M. van Es, B. Douwes // Proposal. – 2001. – No. 3. – 24 p.
96. Патент № RU 2771162 C2 Российская Федерация, МПК G01N 33/28. Способ прогнозирования критической растворяющей способности потока остатков висбрекинга / Балашанмугам Собан, Руэда-Веласкез Роза / патентообладатель Бипи Корпорейшен Норт Америка Инк; заявл. 28.11.2017, опуб. 11.01.2021, Бюл. № 2.
97. Opportunity Crudes II: Technologies & Strategies for Meeting Evolving. Market & Environmental Challenges // Hydrocarbon Publishing Company. – 2011. – P. 717.
98. Gary, J.H. Petroleum Refining: Technology and Economics. Fifth Edition / J. H. Gary, G.E. Handwerk, M.J. Kaiser. – CRC Press. – 2007. – 488 p.
99. Pereira-Almao, P. Aquaconversion adds value to the production of synthetic crude in Venezuela / P. Pereira-Almao, C. Flores, H. Zbinden, J. Guitián, R.B. Solari // The University of Calgary. – Department of Chemical and Petroleum Engineering. – 2001. – P. 356.
100. Патент № 2819187 C1 Российская Федерация, МПК C10G 9/00. Установка висбрекинга / С.В. Акулов, А.В. Курочкин, И.Р. Сунгатуллин, А.Г. Чиркова / патентообладатель ООО «ПЕГАЗ»; заявл. 26.04.2023, опуб. 15.05.2024.
101. Патент № 2217474 C1 Российская Федерация, МПК C10G 9/00. Способ висбрекинга нефтяных остатков / Г.Г. Валявин, А.Ф. Ахметов, Ю.М. Абызгильдин, Н.И. Ветошкин, В.П. Запорин, Р.В. Шарипов, В.А. Хлыбов, К.Г. Валявин / заявитель Общество с ограниченной ответственностью «Информ-технология»; заявл. 15.08.2002, опуб. 27.11.2003.
102. Kaiser, M.J. Petroleum Refining: Technology, Economics and Markets. Sixth Edition / M.J. Kaiser, A. de Klerk, J.H. Gary, G.E. Handwerk. – CRC Press. – 2019. – 722 p.
103. Курочкин, А.К. Экспериментальный поиск перспективной технологии глубокой переработки ашальчинской сверхвязкой нефти / А.К. Курочкин, Р.Р. Хазеев // Сфера. Нефть и газ. – 2016. – № 2. – С. 62-79.

104. Курочкин, А.К. Дизельный висбрекинг в конфигурации малого промыслового НПЗ / А.К. Курочкин, Р.Р. Хазеев // Сфера. Нефть и газ. – 2019. – № 3. – С. 98-108.

105. Сидоров, А.В. Исследование влияния интеграции технологий НПЗ на углубление переработки углеводородного сырья ООО «Афипский НПЗ» / А.В. Сидоров, Ю.П. Ясьян // Материалы международной научно-практической конференции «Переработка углеводородного сырья: проблемы и инновации - 2022». – Астрахань: АГТУ, 2022. – С. 102-105.

106. Султанов, Ф.М. Исследование причин коксоотложения в змеевиках печей установок замедленного коксования и установок висбрекинга / Ф.М. Султанов, В.В. Суркин, А.Р. Давлетшин, М.А. Прохоров // Нефтегазовое дело. – 2025. – № 2. – С. 206–226.

107. Вострикова Ю. В., Обзор способов предотвращения коксоотложения на установках висбрекинга // Химия и технология топлив и масел. – 2023. – № 4. – С. 7–12.

108. Вострикова, Ю. В. Снижение коксообразования на установках висбрекинга гудрона при введении пассиватора / Ю.В. Вострикова, А.В. Гершун, В. М. Капустин, К.А. Чередниченко // Мир нефтепродуктов. – 2023. – № 1. – С. 12-18.

109. Лосев, В.П. Применение остаточных продуктов нефтепереработки при изготовлении высококачественных асфальтобетонных смесей / В.П. Лосев, Р.Р. Япаев, Р.Ш. Япаев, О.Ю. Белоусова, А.Ф. Ахметов, Б.Г. Печеный // Башкирский химический журнал. – 2023. – Т.30. – №1. С. 116-122.

110. Сибагатуллина, Е.Р. Опыт получения продуктов процесса замедленного коксования с использованием в качестве сырья висбрекинг-остатка и тяжёлого газойля каталитического крекинга / Е.Р. Сибагатуллина, Р.Р. Япаев, Е.С. Волкова, Е.Е. Фирсова, А.Р. Валиева, К.Е. Станкевич // Нефтегазовое дело. – 2023. – № 2. – С. 204–217.

111. Валинуров, Р.Р. Получение нефтяных спекающих добавок в процессах глубокой вакуумной перегонки и окисления / Р.Р. Валинуров, А.Ш. Фазылов, Д.Ф. Осипенко, А.Ф. Ахметов, В.П. Запорин, В.П. Лосев // Нефтегазовое дело. – 2021.

№4. – С.57-68.

112. Alvarez-Majmutov, A. Exploring the Conversion Limits of Bitumen Visbreaking through a Molecular Reaction Model / A. Alvarez-Majmutov // Energy & Fuels. – 2023. – V. 37. – No. 17. – P.12685–12695.

113. Нурахмедова, А.Ф. Современные методы интенсификации процесса висбрекинга и их классификация / А.Ф. Нурахмедова, А.Р. Рамазанова, И.В. Савенкова, Г.В. Тараканов // Вестник Астраханского государственного технического университета. – 2016. – Т. 62. – № 2. – С. 38-46.

114. Султанов, Ф.М. Исследование эффективности работы установок висбрекинга и деасфальтизации в условиях работы завода по «мазутной» и «безмазутной» схемам / Ф.М. Султанов, М.Н. Рахимов, А.Р. Галиакбаров, А.И. Ямалов, Р.Т. Вахитова, Т.Р. Тангатаров // Нефтегазовое дело. – 2023. – № 1. – С. 159-177.

115. Таушев, В.В. Модернизация установки печного висбрекинга / В.В. Таушев, И.Р. Хайрудинов, Э.Г. Теляшев, Е.В. Таушева, Ф.М. Султанов, Н.А. Таушева, Г.И. Низамова, А.А. Тихонов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2017. – № 3. – С.13-20.

116. Глаголева, О.Ф. Регулирование агрегативной устойчивости сырьевых смесей и товарных нефтепродуктов (обзор) / О.Ф. Глаголева, В.М. Капустин, И.В. Пискунов, М.Р. Усманов // Нефтехимия. – 2020. – Т. 60. – № 5. – С. 577-585.

117. Ларичев, Ю. В. Влияние азотсодержащих оснований на строение первичных кластеров асфальтенов и динамику процесса агрегации тяжелых фракций нефти / Ю.В. Ларичев, Е.Ю. Коваленко, О.Н. Мартьянов // Нефтехимия. – 2019. – Т. 59. – № 6. – С. 638–644.

118. Кондрашева, Н. К. Определение области стабильности низкосернистого судового остаточного топлива / Н. К. Кондрашева, К.И. Смышляева, В. А. Рудко, Р. Р. Коноплин, И.О. Деркунский // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2020. – Т. 78. – № 52. С. 18-22.

119. Патент № US 2017/0227434 A1 США. Метод определения запаса устойчивости и параметров растворимости технологического потока, содержащего асфальтены, с помощью совместного использования турбидиметрического метода

и метода определения показателя преломления / М. Респини, Г.М. Медайн, С.Р. Пинаппу и др. / заявитель американская транснациональная нефтесервисная компания «Baker Hughes Incorporated»; заявл. 21.04.2017, опуб. 10.08.2017.

120. Yan, Y. Storage stability of products from visbreaking of oilsands bitumen / Y. Yan, G.H.C. Prado, A. de Klerk // *Energy & Fuels*. – 2020. – V. 34. – № 8. – P. 9585–9598.

121. Yan, Y. Visbreaking of Vacuum Residue Deasphalted Oil: New Asphaltenes Formation / Y. Yan, A. de Klerk, G.H.C. Prado // *Energy & Fuels*. 2020. – Т. 34. – № 5. – P. 5135–5147.

122. Султанбеков, Р. Р. Определение совместимости и стабильности остаточных топлив до смешения в резервуарах / Р. Р. Султанбеков, И. А. Шаммазов, А. М. Щипачев // *Нефтегазовое дело*. – 2021. – Т. 19. – № 3. – С. 128-137.

123. Xiong, R. Method for Judging the Stability of Asphaltenes in Crude Oil / R. Xiong, J. Guo, W. Kiyangi, H. Feng, T. Sun, X. Yang, Q. Li // *ACS Omega*. – 2020. – V. 34. – № 5. – P. 21420-21427.

124. Тимошкина, М. А. Некоторые аспекты висбрекинга нефтяного гудрона в присутствии рапсового масла / М. А. Тимошкина, А. И. Юсевич // *Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология*. – 2012. – Т. 151. - № 4. – С. 119-123.

125. Доломатов, М.Ю. Фрагменты теории реального вещества. От углеводородных систем к галактикам / М.Ю. Доломатов. – М.: Химия. – 2005. – 208 с.

126. Доломатов, М.Ю. Электронная феноменологическая спектроскопия и ее применение в исследовании сложных молекулярных систем в технологии, химии, физике и медицине / М. Ю. Доломатов, М.М. Доломатова, Г.М. Сидоров. – Казань: Бутлеровское наследие. – 2024. – 308 с.

127. Доломатов, М.Ю. Интегральные характеристики оптических спектров, как новый класс дескрипторов для сложных молекулярных систем / М.Ю. Доломатов, Э.А. Ковалева, К.Ф. Латыпов, М.М. Доломатова, Г.У. Ярмухаметова, Н.Х. Паймурзина // *Бутлеровские сообщения*. – 2019. – Т. 57. – № 1. – С. 1-14.

128. Шмидт, В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов / В. Шмидт. – Москва: Техносфера. – 2007. – 363 с.
129. Stratiev, D. Влияние качества сырья на процессы крекинг-печей / D. Stratiev, K. Kirilov, Z. Belchev, P. Petrov // Нефтегазовые технологии. – 2008. – № 11. – С. 88-93.
130. Доломатова, М.М. О связи фактора фазовой стабильности сырья висбрекинга с его колориметрическими характеристиками / М.М. Доломатова, М.Ю. Доломатов, Р.Р. Гималетдинов, В. П. Запорин, К. Е. Станкевич, И.В. Казаев // Бутлеровские сообщения. – 2024. – Т. 77. – № 2. – С.63-67.
131. Мамчев, Г.В. Цветоведение телевизионных систем / Г.В. Мамчев. – Новосибирск: Изд-во СибГУТИ. – 2015. – 151 с.
132. Доломатов, М.Ю. Исследование структурно-химические особенностей сырья и продуктов висбрекинга с применением спектроскопии / М.Ю. Доломатов, Р.Р. Гималетдинов, М.М. Доломатова, А.Ф. Ахметов, В.П. Запорин, К.Г. Абдульминев // Химия и технология топлив и масел. – 2025. – Т. 651. – № 5. – С. 50-54.
133. Патент № 2721849 С1 Российская Федерация, МПК C08J11/04 C10B55/00 C10B57/04. Способ переработки полимерных отходов на установках замедленного коксования / М.Р. Усманов, И.Б. Подвинцев, Ф.Р. Зайнуллов, С.Ф. Валеев, М.В. Железнов / патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «ЛУКОЙЛ-Нижегородниинепфтепроект»; заявл. 26.12.2019, опуб. 25.05.2020, Бюл. № 15.
134. Гималетдинов, Р.Р. Переработка полимерных отходов методом термолиза / Р.Р. Гималетдинов, М.Р. Усманов, А.Ф. Ахметов, С.Ф. Валеев, Ф.Р. Зайнуллов, М.В. Железнов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2022. – № 10. – С. 27-30.
135. Доломатов, М.Ю. Резонансное разрушение водоуглеводородных эмульсий в низкочастотном электромагнитном поле / М.Ю. Доломатов, А.Г. Телин, Р.Р. Гималетдинов // Материалы X Международной конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа». – Томск, 2023. – С. 174-175.

136. Доломатов, М.Ю. Прогноз цетановых чисел биотоплив с учетом неидеальности смесей / М.Ю. Доломатов, Р.В. Гарипов, Р.Р. Гималетдинов, Э.А. Ковалева, О.С. Коледин // Химия и технология топлив и масел. – 2024. – Т. 645. – № 5. – С. 47-50.

137. Доломатова, М. М. О возможности рефрактометрического определения характеристик динамической вязкости жидких углеводородных сред / М.М. Доломатова, М.Ю. Доломатов, Р.В. Гарипов, Р.Р. Гималетдинов, Г.Р. Ишкулова, Д. Ю. Ермаков, И.В. Казаев, М.С. Атаманов // Бутлеровские сообщения. – 2024. – Т. 78. – № 4. – С. 28-33.

138. Доломатов, М.Ю. Исследование процесса межмолекулярного взаимодействия сложных структурных единиц сырья и продуктов висбрекинга / М.Ю. Доломатов, Р.Р. Гималетдинов, Э.А. Ковалева, М.М. Доломатова, А.Ф. Ахметов, Г.М. Сидоров // Химия и технология топлив и масел. – 2025. – Т. 651. – № 5. – С. 55-58.

139. Нигматулин, Р.И. Математическое моделирование в гидравлическом приближении газожидкостных потоков с химическими реакциями и анализ процесса нагрева нефтяного сырья в трубчатых печах / Р. И. Нигматулин, Р. Г. Шагиев, В. Ш. Шагапов, Г. Г. Валявин, В. В. Фрязинов, Б. И. Нигматулин // Доклады Академии наук СССР. – 1977. – Т. 237. – № 6. – С. 1311–1314.

140. Патент № 2707512 Российская Федерация, МПК C11D 7/02 C11D 7/22 B08B 9/00. Средство для очистки поверхности теплообмена печей и котлов методом бластинга / Р.Р. Гималетдинов, М.Р. Усманов, И.Б. Подвинцев, С.Ф. Валеев, В.А. Семенов / заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «ЛУКОЙЛ-Нижегородниинепфтепроект»; заявл. 11.07.2019, опуб. 27.11.2019, Бюл. № 33.

141. Патент № 2707993 Российская Федерация, МПК C09D 5/02 C09D 133/00 B05D 7/24 E04B 1/76. Энергосберегающее покрытие с термоиндикаторным эффектом для металлических поверхностей / Н.В. Мотрикалэ, К.Е. Турцев, А.Ю. Турцева, Р.Р. Гималетдинов, М.Р. Усманов, И.Б. Подвинцев, С.Ф. Валеев, В.А. Семенов, В.В. Бодров / заявители и патентообладатели ООО Лаборатория

«Эверхим» и ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегородский научно-исследовательский и проектный институт по переработке нефти»; заявл. 14.03.2019, опуб. 03.12.2019, Бюл. № 34.

142. Гималетдинов, Р.Р. Повышение эффективности и безопасности эксплуатации технологических печей путем нанесения тонкослойного покрытия / Р.Р. Гималетдинов, М.Р. Усманов, С.Ф. Валеев, С.А. Чирсков, Ю.В. Турцев // Нефть. Газ. Новации. – 2021. – Т. 247. – № 6. – С. 24-29.

143. Stratiev, D. et al. Reactivity and stability of vacuum residual oils in their thermal conversion / D. Stratiev et al. // Fuel. – 2014. – V. 123. – P. 133-142.

144. Stratiev, D. et al. Investigation on sediment formation in residue thermal conversion based processes / D. Stratiev et al. // Fuel Processing Technology. – 2014. – V. 128. – P. 509-518.

145. Усманов, М.Р. Повышение производительности и эффективности эксплуатации производственных активов. Технологическая поддержка предприятий нефтепереработки, нефтехимии и газопереработки / М.Р. Усманов, И.Б. Подвинцев, Р.Р. Гималетдинов. – Санкт-Петербург: Питер. – 2018. – 304 с.

146. Усманов, М.Р. Повышение производительности и эффективности эксплуатации производственных активов. Внедрение системы непрерывных улучшений на производственных предприятиях и в научно-исследовательском и проектом комплексах / М.Р. Усманов, И.С. Однолько, Р.Р. Гималетдинов, А.В. Фирсов. – Нижний Новгород: Кварц. – 2019. – 224 с.

147. Гималетдинов, Р.Р. Влияние реакционной камеры на стабильность продуктов висбрекинга / Р.Р. Гималетдинов // Мир нефтепродуктов. – 2022. – № 5-6. – С. 6-11.

148. Гималетдинов, Р.Р. Изучение стабильности сырья висбрекинга и компонентов товарного топочного мазута / Р.Р. Гималетдинов, А.Ф. Ахметов, В.П. Запорин // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2022. – № 10. – С. 3-11.

149. Гималетдинов, Р.Р. Особенности технологического оформления процесса висбрекинга / Р.Р. Гималетдинов, А.Ф. Ахметов, В.П. Запорин // Химическая промышленность сегодня. – 2022. – № 6. – С. 70-77.

150. Бурангулов, Д.З. Закономерности макрокинетики выделения дистиллятов при термолизе газойлей каталитического крекинга / Д.З. Бурангулов, М.Ю. Доломатов, В.П. Запорин, Р.Р. Гималетдинов // Материалы XIII Международной конференции «Химия нефти и газа». – Томск: Издательство ИОА СО РАН, 2024. – С. 218-219.

151. Доломатова М.М. Рефрактометрическое определение характеристик динамической вязкости углеводородов ряда алканов / М.М. Доломатова, Р.В. Гарипов, Р.Р. Гималетдинов, Г.Р. Ишкулова, М.С. Атаманов // Материалы XVII Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Актуальные проблемы науки и техники – 2024». – Уфа: УГНТУ, 2024. – С.195-197.

Акт проведения фиксированного пробега на установке висбрекинга

УТВЕРЖДАЮ:

Первый заместитель Генерального
директора – главный инженер
ООО «ЛУКОЙЛ-УНП»

 Д.А. Пиджаков
« 22 » 09 2023

АКТ

проведения фиксированного пробега на установке висбрекинг

На установке Висбрекинг в период с 08:00 часов 10.07.2023 до 08:00 часов 05.09.2023 был проведен фиксированный пробег.

Фиксированный пробег на установке Висбрекинг проводился в соответствии с утвержденной Программой проведения пробегов (далее – «Программа»).

Цель проведения фиксированного пробега: определение влияния температуры сырья на выходе из печи П-1 и давления в сокинг-камере К-1 (далее К-1) на качество продуктов установки Висбрекинг.

В период проведения фиксированного пробега основные параметры технологического режима установки висбрекинг соответствовали нормам технологического регламента.

Согласно Программе, фиксированный пробег проводился в несколько этапов.

В течение пробега регулировались параметры:

- температура выхода из печи П-1;
- температура верха колонны К-1;
- давление верха К-1.

Этап	Даты этапа	Регулирование технологических параметров	Результаты
I	10-13.07.2023	Увеличили давление верха К-1 с 1,0 до 1,2 МПа Снизили температуру выхода из печи П-1 с 426 °С до 424 °С Повысили температуру верха колонны К-1 с 410,4 °С до 412 °С	Во время повышения давления с 1 до 1,2 МПа качество мазута товарного М-100 не соответствовало требованиям ГОСТ 10585-2013 (ГОСТ) по показателю качества «Общее содержание потенциального осадка» (ОПО). Выход газа увеличился с 950 до 1100 м³/час.
II	14-26.07.2023	Обеспечен постоянный технологический режим: -давление верха К-1 1,2 МПа	После того, как давление верха К-1 было установлено постоянно 1,2 МПа качество товарного

		-температура на выходе из печи П-1 424 °С -температура верха К-1 411 °С Увеличили давление верха К-1 с 1,2 до 1,3 МПа	мазута М-100 соответствовало требованиям ГОСТ по показателю ОПО. Выход газа находился в диапазоне от 1100 до 1200 м³/час. Во время повышения давления с 1,2 до 1,3 МПа качество товарного мазута М-100 соответствовало требованиям ГОСТ по показателю ОПО.
III	27.07-07.08.2023	Снизили давление в К-1 с 1,3 МПа до 1,2 МПа Снизили температуру на выходе из печи П-1 с 424 °С до 421 °С. Температура верха К-1 поддерживалась 410 °С	При данном технологическом режиме качество товарного мазута соответствовало требованиям ГОСТ по показателю ОПО. Выход газа снизился 1150 до 900 м³/час.
IV	08-15.08.2023	Давление верха К-1 увеличено с 1,2 до 1,4 МПа. Температура на выходе из печи П-1 держалась на уровне 422-423 °С Температура верха К-1 была постоянно около 410 °С	При данном технологическом режиме качество товарного мазута соответствовало требованиям ГОСТ по показателю ОПО. Выход газа примерно держался на уровне 1000-1100 м³/час.
V	16-31.08.2023	Давление верха К-1 постоянно на уровне 1,4 МПа Температура на выходе из печи П-1 увеличена с 422,4 до 424,9 °С. Температура верха К-1 была постоянно около 408 °С. Увеличена подача квенча в К-1 с 6 до 9 м³/ч	При данном технологическом режиме качество товарного мазута соответствовало требованиям ГОСТ по показателю ОПО. При росте температуры на выходе П-1 снижалось соотношение газ/гудрон.
VI	01-05.09.2023	Давление верха К-1 было постоянно на уровне 1,4 МПа. Температура на выходе из печи П-1 держалась на уровне 424,6 °С. Температура верха К-1 была постоянно около 409 °С. Подача квенча в стакан К-1 была постоянна в диапазоне 9 м³/ч.	При данном технологическом режиме качество товарного мазута соответствовало требованиям ГОСТ по показателю ОПО.

2. В Приложении 1 приведены изменения давления верха колонны К-1, температуры на выходе из печи П-1, расхода легкого вакуумного газойля в качестве компонента сырья установки висбрекинг, а также коэффициент, равный отношению расхода газа к расходу гудрона в качестве сырья. Этот коэффициент позволяет численно охарактеризовать интенсивность протекания процесса термического крекинга.

3. В Приложении 2 приведено измерение вязкости висбрекинг остатка (ВБО) в период пробега в сравнении с измерением состава сырья установки (соотношением расхода гудрона к расходу легкого вакуумного газойля) и расхода легкого газойля висбрекинга на промывку стакана колонны К-1.

Выводы:

1. Увеличение давления верха сокинг-камере К-1 ведет к увеличению конверсии вследствие увеличения времени пребывания сырья в зоне высокой температуры, но качество висбрекинг-остатка по показателю ОПО ухудшается. Что ведет к необходимости снижения нагрева сырья в печи.
2. Увеличение расхода легкого газойля в сокинг-камеру К-1 значительно снижает конверсию и позволяет стабилизировать качество висбрекинг-остатка по показателю ОПО, но ведет к необходимости увеличения температуры на выходе из печи для обеспечения требуемого снижения вязкости и увеличению конверсии.
3. Эффективность процесса висбрекинга (снижение вязкости исходного сырья) при различных режимах, но при одинаковой конверсии и качестве ВБО, не зависит от давления в колонне К-1 и количества подаваемого газойля на промывку стакана К-1, единственный параметр, имеющий прямую корреляцию с вязкостью ВБО, состав сырья – соотношение количества гудрона и количества вакуумного газойля в сырье установки

Главный технолог



Д.А. Сладкоштиев

Начальник производства по переработке нефти
и нефтепродуктов



Е.А. Образенко

И.о. начальника цеха № 11

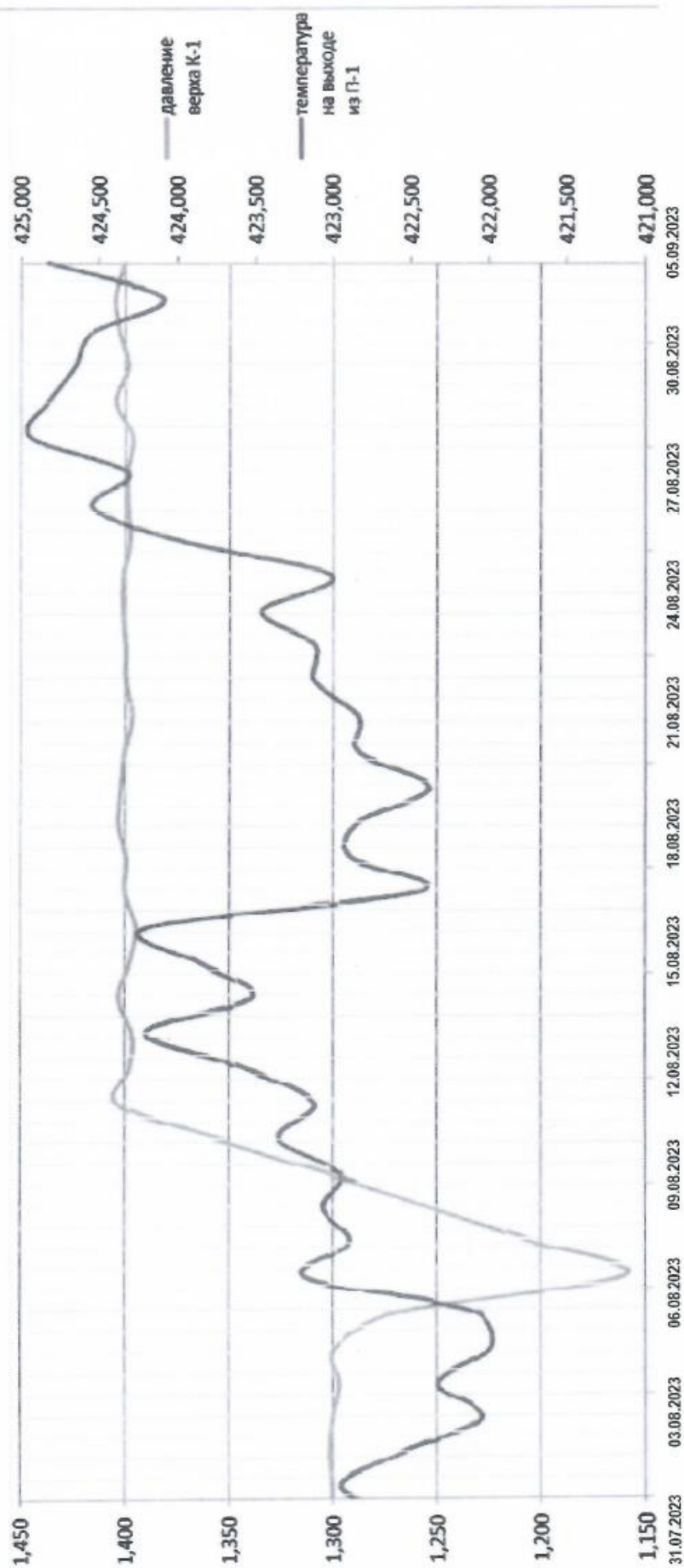


А.А. Размыслова

Начальник технического отдела

Ф.М. Ходяшев

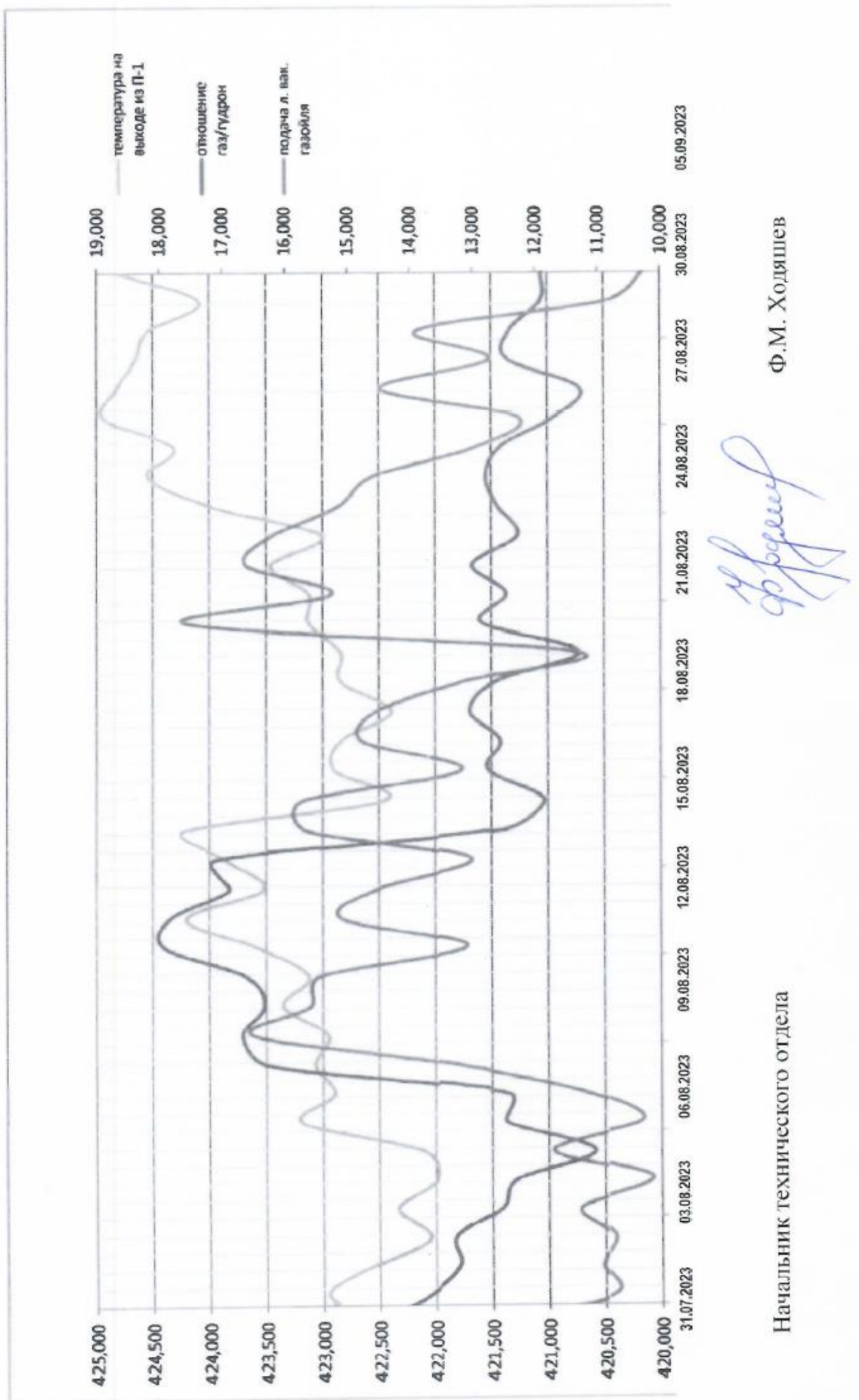
Приложение 1



Начальник технического отдела

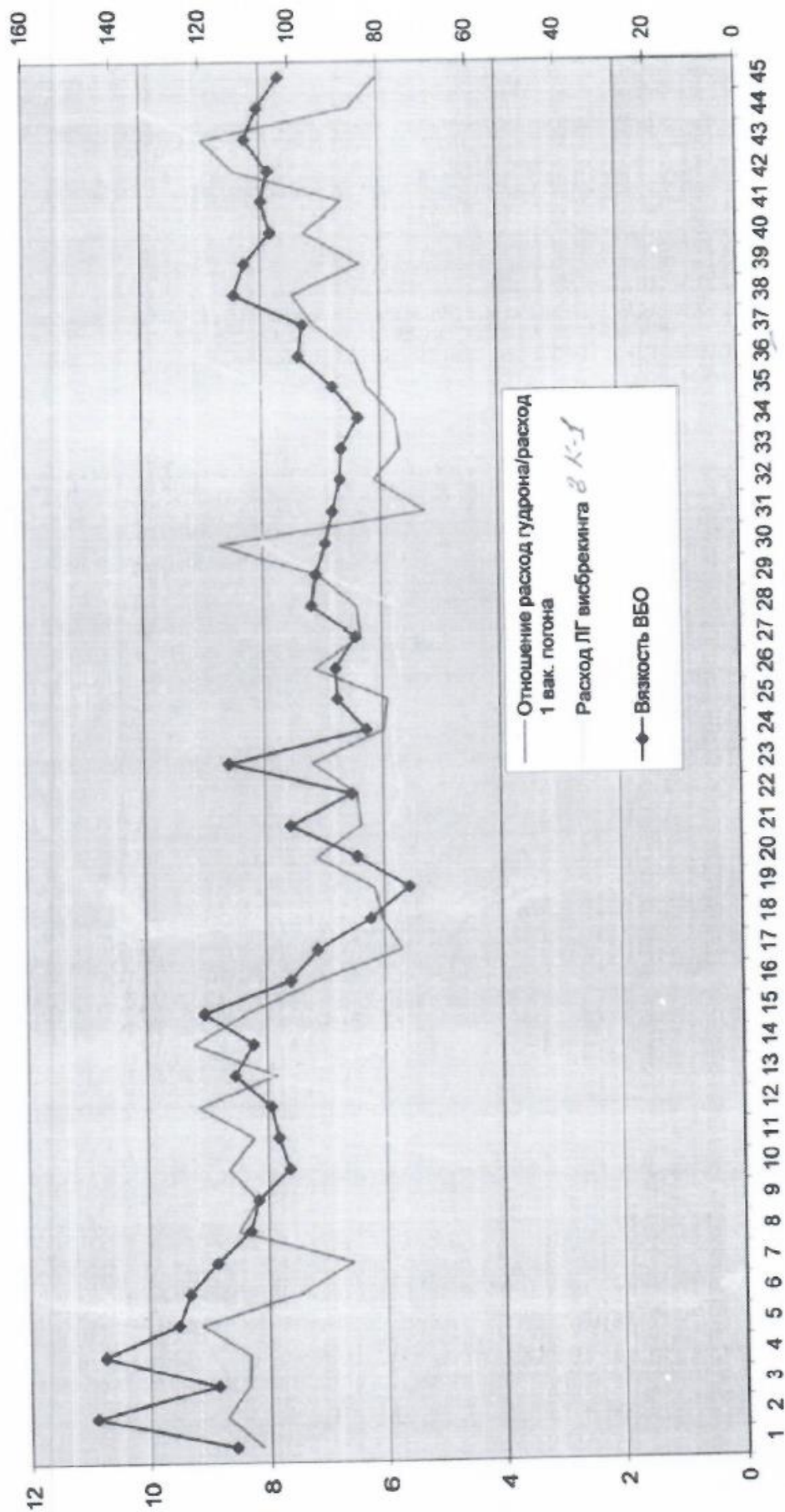
Ф.М. Ходяшев

Ф.М. Ходяшев



Начальник технического отдела

Ф.М. Ходяшев



[Handwritten signature]

Ф.М. Ходяшев

Начальник технического отдела

Изменение качества по показателю «Содержание общего осадка» ВБО и товарного продукта М-100

Дата	ВБО	М-100	ВБО	М-100	ВБО	М-100	ВБО	М-100	ВБО	М-100
	Содержание общего осадка, % не более	Содержание общего осадка, % не более	Содержание общего осадка, % не более	Содержание общего осадка, % не более	Содержание общего осадка, % не более	Содержание общего осадка, % не более	Содержание общего осадка, % не более	Содержание общего осадка, % не более	Содержание общего осадка, % не более	Содержание общего осадка, % не более
11.07.2023	0,09	0,03	30.07.2023	0,09	0,08	18.08.2023	0,06	0,09	06.09.2023	0,08
	Время фильтрации превышает 25 минут	0,06	31.07.2023	0,09		19.08.2023	0,08	0,1	07.09.2023	0,08
12.07.2023	0,09	0,05	01.08.2023	0,1		20.08.2023	0,1	0,1	08.09.2023	0,07
13.07.2023	0,08		02.08.2023	0,09		21.08.2023	0,12	0,1		
14.07.2023	0,1	0,03	03.08.2023	0,05	0,38-041	22.08.2023	0,1			
15.07.2023	0,09	0,08	04.08.2023	0,06		23.08.2023	0,03	0,07		
16.07.2023	0,1		05.08.2023	0,06		24.08.2023	0,03	0,06-0,1		
17.07.2023	0,08	0,05	06.08.2023	0,08	0,1	25.08.2023	0,07			
18.07.2023	0,08	0,07	07.08.2023	0,08		26.08.2023	0,07	0,06		
19.07.2023	0,05		08.08.2023	0,04	0,1	27.08.2023	0,07			
20.07.2023	0,15	0,10	09.08.2023	0,05		28.08.2023	0,03			
21.07.2023	0,1	0,08	10.08.2023	0,05		29.08.2023	0,04	0,1		
22.07.2023	0,1	0,09	11.08.2023	0,06	0,09	30.08.2023	0,04	0,06		
23.07.2023	0,1		12.08.2023	0,06		31.08.2023	0,12			
24.07.2023	0,09	0,10	13.08.2023	0,08		01.09.2023	0,09	0,14		
25.07.2023	0,09	0,08	14.08.2023	0,06	0,1	02.09.2023	0,07	0,1		
26.07.2023	0,09	0,10	15.08.2023	0,07	0,1	03.09.2023	0,07			
27.07.2023	0,25		16.08.2023	0,16		04.09.2023	0,1	0,07		
28.07.2023	0,17		17.08.2023	0,08		05.09.2023	0,1			

И.о. начальника цеха №11

А.А. Размыслова

Автор выражает особую признательность и благодарность научному руководителю, д. х. н., профессору Доломатову М.Ю., заведующему кафедрой «Технология нефти и газа», д. т. н., профессору Ахметову А.Ф., доценту, к.т.н. Запорину В.П., к.т.н. старшему научному сотруднику Доломатовой М.М. и сотрудникам лаборатории углеродных технологий и спектроскопии Центра водородно-углеродных технологий УГНТУ за ценные советы и помощь в проведении исследований. Автор также благодарит персонал и руководство ООО «ЛУКОЙЛ-УНП» за содействие в проведении масштабных промышленных экспериментов.