ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



ХРАМОВ АЛЕКСЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

ПЕРЕРАБОТКА ОСТАТОЧНОГО ПРОДУКТА СУСПЕНЗИОННОГО ГИДРОКРЕКИНГА ГУДРОНА

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

1.4.12. Нефтехимия

Научный руководитель:
кандидат технических наук,
Идрисов Марат Ринатович

Казань – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 10

1.1 Проблемы и перспективы процессов гидрогенизационной переработки тяжелого углеводородного сырья 10

1.2 Физико-химические свойства тяжелого углеводородного сырья 12

1.3 Коллоидно-дисперсное строение сырья и остатков гидрокрекинга 15

1.4 Закономерности термогидрогенизационных превращений компонентов тяжелого углеводородного сырья 23

1.5 Физико-химические закономерности превращения асфальтенов при термогидрокрекинге 36

1.6 Научные основы окисления остатка гидрокрекинга гудрона 43

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 50

2.1 Объекты исследования 50

2.2 Методы анализа 53

3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ ОСТАТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ГИДРОКРЕКИНГА ГУДРОНА 56

3.1 Исследование состава и коллоидной устойчивости гудрона и остаточных продуктов суспензионного гидрокрекинга 56

3.2 Исследование и выбор способа переработки остаточных продуктов гидрокрекинга гудрона в востребованную продукцию 64

3.2.1 Производство топочного мазута 66

3.2.2 Производство битумной продукции 69

3.2.3 Фильтрация остатка гидрокрекинга гудрона 73

3.2.4 Декантирование остатка гидрокрекинга гудрона 77

3.2.5 Использование остатка в качестве сырья установки замедленного коксования 80

3.2.6 Экстракция остатка гидрокрекинга гудрона ароматическими растворителями 85
3.2.7 Концентрирование остатка гидрокрекинга гудрона в вакуумной колонне 88
4 ТОНКОПЛЕНОЧНОЕ ВАКУУМНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ С ОКИСЛЕНИЕМ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА ОСТАТОЧНОГО ПРОДУКТА ГИДРОКРЕКИНГА ГУДРОНА 93
4.1 Получение концентрированного остатка гидрокрекинга гудрона методом тонкопленочного вакуумного концентрирования с окислением кислородом воздуха 93
4.2 Пилотные испытания процесса тонкопленочного вакуумного концентрирования с окислением кислородом воздуха 103
4.3 Моделирование процесса переработки остаточного продукта гидрокрекинга гудрона в механическом высокотемпературном вакуумном реакторе 111
4.4 Конструктивные особенности и промышленная реализация механического высокотемпературного вакуумного реактора 116
5 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОСТАТОЧНОГО ПРОДУКТА ГИДРОКРЕКИНГА 122
5.1 Использование вакуумного дистиллята механического высокотемпературного вакуумного реактора 122
5.2 Применение концентрированного остатка гидрокрекинга гудрона в качестве альтернативы каменноугольному пеку в производстве алюминия 126
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 131
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 133
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 135
ПРИЛОЖЕНИЕ А 149

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. В настоящее время во всем мире увеличивается добыча тяжелых и высоковязких нефтей, компенсирующая истощение запасов легких малосернистых нефтей. В связи с этим развитие нефтепереработки связано с созданием технологий глубокой переработки тяжелого нефтяного сырья и остаточных нефтепродуктов с получением товарной продукции при сохранении экономической эффективности.

Известны два основных направления переработки тяжелых нефтей и нефтяных остатков: технологии, направленные на обогащение углеродом (термокрекинг, замедленное коксование, экстрактивная деасфальтизация, газификация, флюидкокинг, флексикокинг, каталитический крекинг остатков и другие), и технологии обогащения водородом (гидрогенизационные процессы – гидровисбрекинг, гидроочистка, гидрокрекинг и другие), обеспечивающие высокий выход нефтепродуктов.

Наиболее перспективными и реализованными в промышленном масштабе являются процессы гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья с кипящим слоем катализатора H-Oil (Axens) и LC-Fining (Chevron-Lummus), а также суспензионные процессы компаний ENI (Италия) и UOP (США), технологии VCC (KBR) и TAIFCOMBI (АО «ТАИФ-НК»). Однако основным недостатком данных процессов является образование большого количества остаточного продукта. При увеличении глубины конверсии тяжелого нефтяного сырья выше 70 % показатели качества остаточного продукта гидрокрекинга гудрона (ОПГГ) выходят за допустимые пределы и становятся причиной внеплановых остановок производства. При дальнейшем увеличении конверсии тяжелого углеводородного сырья, сопровождающемся снижением выхода остаточного продукта до 35–40 % и ниже, резко ухудшается его стабильность при транспортировке и хранении вследствие аномально высокого содержания асфальтенов, карбенов и карбоидов, а также недостатка ароматических углеводородов, стабилизирующих данную систему.

Таким образом, современные промышленные процессы гидрокрекинга в кипящем или суспензионном слое не способны преодолеть барьер фазовой нестабильности непревращенного кубового остатка без снижения общей конверсии сырья. Это переводит квалифицированную переработку ОПГГ в категорию самостоятельных и нерешенных научно-технических задач. Разработка новых подходов к выбору и обоснованию эффективных физико-химических методов переработки непревращенного ОПГГ в экономически ценные продукты является высокоактуальной задачей нефтеперерабатывающей отрасли. Ее решение позволит обеспечить замкнутый цикл гидрогенизационных процессов, повысить отбор светлых фракций и минимизировать экологическую нагрузку от накопления трудноутилизируемых отходов.

Степень разработанности темы исследования.

Исследования в данном направлении ведутся научными и промышленными группами как в России: Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (г. Москва), РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина (г. Москва), Казанский национальный исследовательский технологический университет, Уфимский государственный нефтяной технический университет, Институт нефтехимпереработки (г. Уфа), – так и за рубежом: Университет Калгари (Канада), Китайский нефтяной университет (Китай), Лукойл Нефтохим Бургас (Болгария), Национальный политехнический институт (Мехико) и др. Несмотря на большое количество ранее выполненных научно-поисковых работ, проблема, заключающаяся в технологическом противоречии между увеличением глубины переработки тяжелых нефтей и нефтяных остатков в процессе гидрокрекинга и стабильностью остаточного продукта, а также его рентабельной переработкой, остается нерешенной. Высокая концентрация поликонденсированных компонентов в ОПГГ создает технологический барьер, требующий разработки принципиально новых, специализированных методов и подходов его вовлечения в материальные потоки нефтеперерабатывающего завода (НПЗ).

Цель работы: разработка эффективной технологии переработки остаточного продукта суспензионного гидрокрекинга гудрона с увеличением выхода светлых фракций и получением нефтяного пека.

Задачи исследования:

1. Исследовать состав, коллоидную устойчивость и физико-химические свойства гудрона и остаточных продуктов его суспензионного гидрокрекинга.

2. Исследовать возможности переработки нестабильного остаточного продукта суспензионного гидрокрекинга гудрона традиционными методами.

3. Разработать технологию переработки остаточного продукта суспензионного гидрокрекинга гудрона методом вакуумной дистилляции в тонкой пленке в сочетании с окислением кислородом воздуха.

4. Провести пилотные испытания и промышленную апробацию технологии переработки остаточного продукта суспензионного гидрокрекинга гудрона с исследованием свойств полученного дистиллята и концентрированного остатка.

5. Оценить применимость дистиллята в качестве компонента сырья каталитического крекинга, а концентрированного остатка – в качестве нефтяного пека для черной и цветной металлургии.

Научная новизна работы.

Установлена взаимосвязь между индексом коллоидной нестабильности (CII) остаточных продуктов суспензионного гидрокрекинга гудрона и комплексом спектральных коэффициентов, характеризующих структурную несовместимость в системе «асфальтены – дисперсионная среда», являющуюся причиной осаждения асфальтенов в технологическом процессе.

Впервые нефтяной пек с температурой размягчения более 115 °С получен из остаточного продукта суспензионного гидрокрекинга гудрона методом вакуумной дистилляции в тонкой пленке с окислением кислородом воздуха.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Показано, что подача кислорода воздуха при вакуумной дистилляции остаточного продукта гидрокрекинга гудрона в тонкой пленке позволяет получать концентрированный остаток с температурой размягчения не ниже 115 °С при

температуре греющей стенки механического высокотемпературного вакуумного реактора (МВВР) не выше 360 °С вместо 470 °С без подачи воздуха, предотвращая интенсивное коксообразование.

Разработанная технология вакуумной дистилляции в тонкой пленке с окислением кислородом воздуха позволила переработать остаток суспензионного гидрокрекинга гудрона, получаемый при конверсии гудрона более 90 %, в товарную продукцию.

Показано, что дистилляты, полученные в результате вакуумной дистилляции в тонкой пленке в сочетании с окислением кислородом воздуха остаточного продукта суспензионного гидрокрекинга гудрона, могут использоваться в качестве добавки к сырью каталитического крекинга вакуумного газойля в количестве 4–5 % масс.

Методология и методы исследования.

Для исследования состава и свойств гудрона, ОПГГ и продуктов его переработки применяли комплекс стандартных и инструментальных методов анализа. Количественное содержание насыщенных и ароматических углеводородов, смол, асфальтенов, карбенов, карбоидов и механических примесей определяли методом SARA-анализа. Для качественной оценки структурно-группового состава асфальтенов и нефтяных фракций на основе ИК-спектров были рассчитаны спектральные показатели ароматичности, окисленности, разветвленности, парафинистости и осерненности, а также коэффициенты сродства компонентов. Для оценки агрегативной неустойчивости гудрона и остаточных продуктов гидрокрекинга рассчитывался индекс коллоидной нестабильности. Пилотные испытания проводились на спроектированной и смонтированной установке МВВР в сочетании с процессом окисления кислородом воздуха.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты комплексного исследования количественного и структурно-группового состава остаточных продуктов суспензионного гидрокрекинга гудрона методами SARA-анализа и ИК-спектроскопии для оценки их агрегативной и коллоидной устойчивости;

- сравнительный анализ направлений переработки остаточных продуктов суспензионного гидрокрекинга гудрона;
- технологические параметры переработки остаточного продукта гидрокрекинга гудрона, а также устройство и принцип работы основного аппарата МВВР для получения нефтяного пека;
- возможность вовлечения дистиллята МВВР в сырье установки каталитического крекинга (в количестве 4–5 % масс.) при сохранении качества целевых продуктов;
- поточная схема для переработки высоковязкого остатка гидрокрекинга гудрона (с конверсией исходного сырья более 90 %) с минимальным риском коксообразования.

Степень достоверности полученных результатов. Результаты анализа объектов получены на сертифицированном оборудовании с использованием современных методик. Моделирование пилотных и промышленных установок осуществлялось в программном комплексе Aspen HYSYS. Достоверность полученных результатов и выводов подтверждается их согласованностью с опубликованными литературными данными, а также результатами промышленной эксплуатации разработанной установки.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы были представлены на конференциях: Международный форум «Нефтекокс – 2023» (г. Москва, 2023); Конгресс по нефтепереработке и нефтехимии «Синтезис» (г. Санкт-Петербург, 2023); Международная научно-практическая конференция «Глубокая переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков» (г. Казань, 2022); XVI Научно-практическая конференция «Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса. Глубокая переработка углеводородных ресурсов» (г. Москва, 2023).

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 10 статьях в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией России, 1 статье, индексируемой в базах WoS и Scopus, 1 монографии, а также отражены в 5 патентах.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач исследования, планировании и выполнении сравнительного анализа составов и свойств гудронов, ОПГГ и продуктов его вакуумной дистилляции в тонкой пленке с окислением кислородом воздуха, поиске и апробации технологий переработки ОПГГ, обработке и анализе полученных результатов, а также подготовке публикаций по теме работы.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, включающего 113 наименований, и 1 приложения. Работа изложена на 150 страницах, включая 29 таблиц и 36 рисунков.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Проблемы и перспективы процессов гидрогенизационной переработки тяжелого углеводородного сырья

Нефть и продукты ее переработки сохраняют значимую роль в мировой экономике и энергетическом балансе. Согласно прогнозным оценкам, в ближайшие десятилетия ископаемое топливо останется одним из основных источников энергии, а потребление углеводородного сырья продолжит умеренно возрастать. В этих условиях увеличение глубины переработки нефти за счет вовлечения тяжелых нефтей и нефтяных остатков приобретает особую актуальность [1–3].

Глубокая конверсия тяжелых нефтяных остатков осложняется особенностями их химического состава. Гетероатомные соединения, никель (Ni) и ванадий (V) способствуют необратимой дезактивации активных центров катализатора, а высокое содержание смолисто-асфальтеновых компонентов создает предпосылки для интенсивного коксообразования. Накопление коксовых отложений блокирует поверхность и поровое пространство катализатора, снижая его активность и достигаемую степень конверсии сырья.

Поэтому возможности традиционных термических и гидрокаталитических процессов со стационарным слоем катализатора при переработке тяжелого сырья ограничены [4, 5]. Более высокую глубину превращения обеспечивают технологии с иной организацией реакционной зоны: гидрокрекинг в кипящем слое H-Oil (Axens) и LC-Fining (Chevron-Lummus), суспензионные процессы Eni Slurry (ENI) и Uniflex (UOP), а также VCC (KBR) с использованием суспендированной углеродсодержащей добавки [4–9]. В процессе VCC вместо дорогостоящих синтетических катализаторов применяется активированный лигнит, пористая поверхность которого обеспечивает связывание тяжелых компонентов сырья и способствует достижению высокой степени конверсии [10].

Дальнейшим развитием технологии VCC стал процесс TAIFCOMBI, реализованный на Комплексе глубокой переработки тяжелых остатков АО «ТАИФ-НК» в г. Нижнекамске. В 2021 г. комплекс производительностью 3,6 млн

т/год по сырью был введен в режим комплексного опробования. Впервые в мировой практике в промышленном масштабе реализован двухступенчатый гидрокрекинг вакуумных остатков по технологии TAIFCOMBI, принципиальная схема которого представлена на рисунке 1.1.

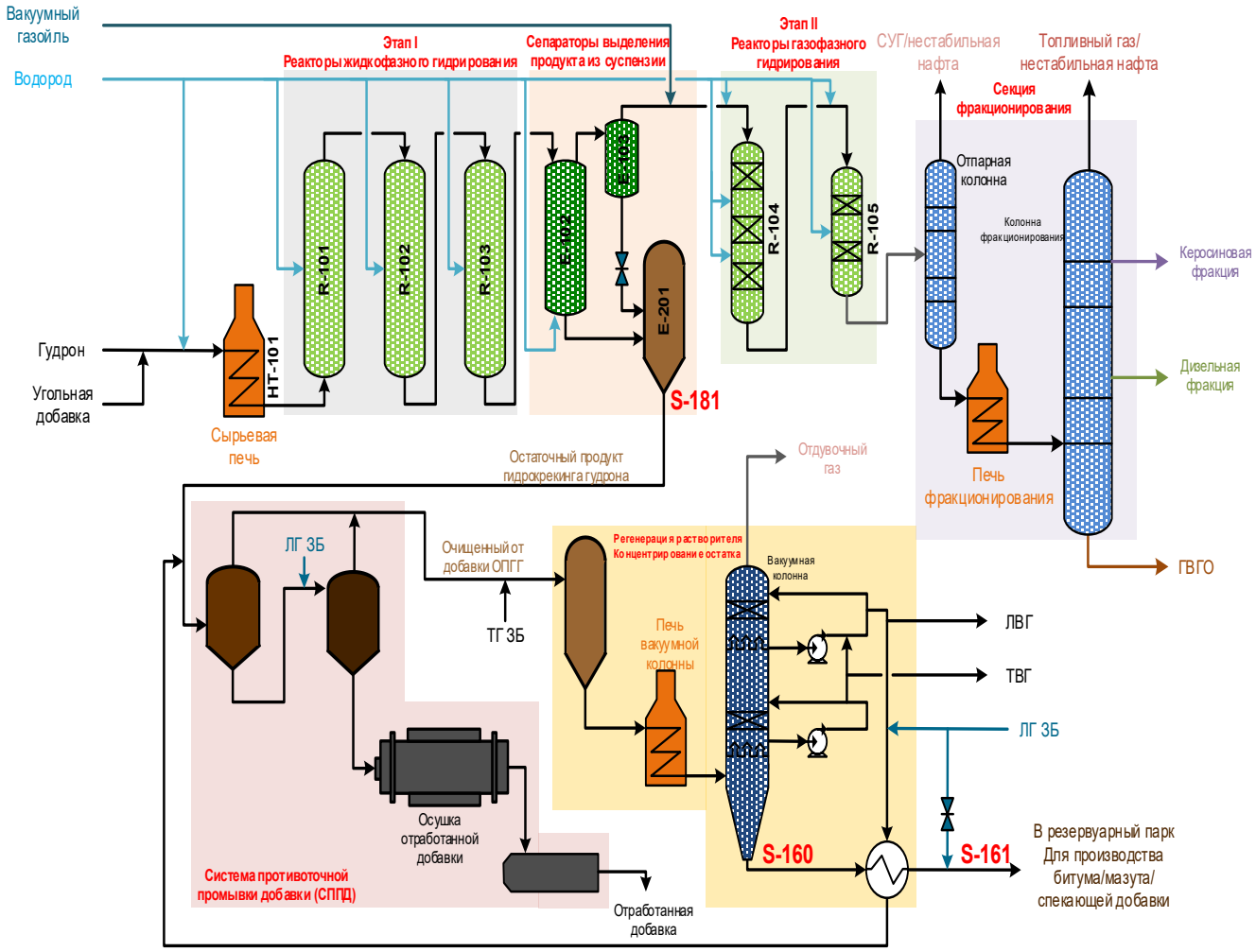


Рисунок 1.1 – Принципиальная схема суспензионного гидрокрекинга гудрона на примере установки TAIFCOMBI АО «ТАИФ-НК»:

S–181 – остаточный продукт гидрокрекинга после горячего сепаратора низкого давления

; S–160 – остаточный продукт гидрокрекинга гудрона после секции удаления отработанной угольной добавки; S–161 – остаточный продукт гидрокрекинга гудрона

Как показано на рисунке 1.1, первичное превращение сырья происходит в суспензионных реакторах R–101, R–102 и R–103 при температуре 450–470 °C и давлении до 21,0 МПа в водородсодержащей среде. В реакционную систему вводят 1,0–1,5 % масс. пористого углеродного материала, на поверхности которого концентрируются асфальтеновые компоненты и содержащиеся в сырье металлы.

После суспензионной стадии продукты разделяются в сепараторах высокого давления E–102 и E–103. Предварительно гидрооблагороженный поток далее подвергается газофазному гидрокрекингу и гидроочистке в реакторах R–104 и R–105 со стационарным слоем катализатора. Тяжелый остаток из кубовой части сепараторов вместе с отработанной угольной добавкой направляется в секцию противоточной промывки (СППД), также представленную на рисунке 1.1.

Отделение углеродной фазы проводят в три ступени с применением легкого газойля каталитического крекинга (ЛКГ) в качестве ароматического растворителя. Центробежное разделение в гидроциклонах сочетается с гравитационным отстаиванием. Полученную пасту высушивают в ротационной печи, после чего угольная добавка с сорбированными асфальтеновыми компонентами и металлами выводится из процесса. Смесь тяжелого остатка гидрокрекинга и ЛКГ поступает в вакуумную колонну для регенерации растворителя [11–13].

Таким образом, схема TAIFCOMBI сочетает суспензионное превращение наиболее тяжелых компонентов сырья с последующим гидрокаталитическим облагораживанием. Вывод асфальтеновых компонентов и металлов с угольной добавкой снижает их воздействие на последующие каталитические стадии и создает условия для достижения высокой степени конверсии тяжелого углеводородного сырья.

1.2 Физико-химические свойства тяжелого углеводородного сырья

В Российской Федерации классификацию нефти осуществляют в соответствии с ГОСТ 31378–2009 «Нефть. Общие технические условия» [14]. Стандарт предусматривает ее разделение на:

- 4 класса по содержанию серы;
- 4 типа по показателю плотности;
- 3 группы по содержанию воды;
- 2 вида по содержанию сероводорода.

Однако данная классификация не позволяет однозначно определить, какую нефть следует относить к тяжелой. Несмотря на то что к данной категории, как правило, относят нефти повышенной плотности и с высоким содержанием серы, общепринятые критерии и нормативное определение тяжелой нефти в рамках ГОСТ 31378–2009 отсутствуют.

В зарубежной практике для такой классификации широко используют плотность в градусах API. К тяжелым относят нефти с плотностью менее 20 °API, для которых характерны вязкость не менее 100 сП и повышенное содержание асфальтенов, к сверхтяжелым – менее 10 °API [15]. К близкой по свойствам группе относятся природные битумы, вязкость которых может превышать 10 000 сП, вследствие чего их подвижность в пластовых и наземных условиях существенно ограничена.

Тяжелые нефти и природные битумы характеризуются высокой плотностью, как правило, более 920 кг/м^3 при 20 °C, а для отдельных видов сырья – свыше 1000 кг/м^3. Вязкость таких систем может превышать 10 000 мПа·с, осложняя их транспортирование и технологическую переработку. Суммарный выход бензиновых и дизельных фракций обычно составляет не более 30 % об. Одновременно возрастает доля высокомолекулярных и гетероатомных соединений, содержащих серу, азот и кислород. Содержание твердых парафинов может достигать 25 % масс., смолисто-асфальтеновых компонентов – 50 % масс. Низкое молярное отношение H/C отражает дефицит водорода и высокую степень конденсированности тяжелых компонентов, что повышает склонность такого сырья к коксообразованию при термических и каталитических превращениях [2].

В качестве сырья установки TAIFCOMBI используется гудрон, основные физико-химические характеристики которого представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Характеристика гудрона, перерабатываемого на установке TAIFCOMBI

Наименование показателя	Значение
Плотность при 20 °С, кг/м^3	1 015
Массовая доля серы, % масс.	3,1
Фракционный состав, °С - начало кипения - 5 % выкипают при - 10 % выкипают при - 30 % выкипают при - 50 % выкипают при	 423 497 522 549 557
Содержание азота, ppm	4590
Содержание Ni, ppm	48
Содержание V, ppm	163
Содержание Fe, ppm	47
Массовая доля хлоридов, ppm	21
Коксуемость по Конрадсону, % масс.	17
Асфальтены (ASTM D6560), % масс.	5,2
Вязкость условная при 80 °С, град. ВУ	182
Содержание механических примесей, % масс.	0,04
SARA-анализ (IP 469, Iatroscan), % масс.: - содержание насыщенных (парафины + нафтены) - содержание ароматических углеводородов - содержание полярных соединений I (смолы) - содержание полярных соединений II (асфальтены)	 13,8 42,4 36,1 7,4

Примечание: Значение «Асфальтены (ASTM D6560)» отражает массу нерастворимых в гептане веществ. Значение «Асфальтены (SARA-анализ, IP 469)» относится к группе «полярные соединения II» и отличается методически. Для расчета индекса коллоидной нестабильности (CII) во всех разделах используется только SARA-анализ (IP 469).

Данные таблицы 1.1 характеризуют исследуемый гудрон как тяжелое высокоароматизированное сырье: при плотности 1015 кг/м^3 содержание ароматических углеводородов и смол составляет соответственно 42,4 и 36,1 % масс., а коксуемость по Конрадсону достигает 17 % масс. Сырье также содержит значительное количество серы, азота и металлов, причем суммарная концентрация Ni, V и Fe составляет 258 ppm.

Такой компонентный состав формирует неблагоприятные условия для глубокой каталитической переработки. Асфальтены и более конденсированные продукты их превращений являются основными предшественниками кокса, тогда как металлы накапливаются на поверхности катализатора и способствуют необратимой дезактивации его активных центров. Одновременно соотношение насыщенных, ароматических, смолистых и асфальтеновых компонентов определяет коллоидно-дисперсное состояние остаточного сырья. Поэтому устойчивость асфальтенов в дисперсионной среде и ее изменение по мере углубления конверсии становятся одними из ключевых факторов, ограничивающих переработку тяжелых нефтяных остатков.

1.3 Коллоидно-дисперсное строение сырья и остатков гидрокрекинга

Нефть представляет собой сложную природную систему, включающую множество компонентов, и в зависимости от внешних условий может проявлять свойства как молекулярного раствора, так и дисперсной системы [16]. Формирование нефтяной дисперсной системы (НДС) связано с появлением дисперсной фазы в ходе физико-химических и технологических превращений. В тяжелом углеводородном сырье ее образуют преимущественно асфальтены, карбены и карбоиды, распределенные в дисперсионной среде, включающей смолы, ароматические и насыщенные углеводороды [17, 18].

К нефтяным дисперсным системам прежде всего относятся тяжелое нефтяное сырье и остатки гидрокрекинга гудрона процесса термогидрокрекинга (ТГК) [19]. Нефтяные дисперсные системы характеризуются сложной коллоидной

организацией, обусловленной как многокомпонентным составом дисперсионной среды, так и особенностями химической природы и разнообразием структурной организации частиц дисперсной фазы на различных иерархических уровнях [20]. Классификация НДС осуществляется по различным критериям, включая размер частиц дисперсной фазы, групповой состав, индекс коллоидной нестабильности, степень агрегативной устойчивости и другие параметры [20, 21], определяющие их структурно-реологические свойства и технологические особенности.

Формирование дисперсной фазы может протекать как без изменения фазового состояния компонентов, так и сопровождаться фазовыми превращениями, изменяющими физические свойства системы. При термическом воздействии одновременно могут происходить химические превращения компонентов дисперсной фазы, включая реакции деструкции и конденсации, а также изменение характера их взаимодействия с дисперсионной средой. В результате изменяются размеры и структура дисперсных частиц, агрегативная устойчивость и реологические характеристики нефтяной системы, что непосредственно влияет на ее технологическую перерабатываемость [22, 23].

На начальной стадии формирования НДС частицы карбенов и карбоидов рассматриваются как дозародышевые образования, не имеющие сформированных граничных слоев и находящиеся в метастабильном состоянии. Нескомпенсированная поверхностная энергия таких частиц способствует их взаимодействию с асфальтеновыми компонентами. Последующая стабилизация обеспечивается формированием сольватного слоя, состоящего преимущественно из молекул смол, присутствующих в дисперсионной среде. Возникновение сольватной оболочки приводит к образованию структурно организованного элемента, размеры и конфигурация которого могут изменяться под воздействием состава среды и внешних факторов. Для описания такого элемента нефтяной дисперсной системы используется модель сложной структурной единицы (ССЕ), представленная на рисунке 1.2 [24].

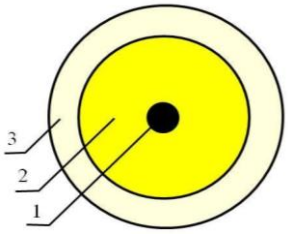


Рисунок 1.2 – Модель ССЕ

1 – ядро, 2 – сольватная оболочка, 3 – промежуточный слой

Как показано на рисунке 1.2, ССЕ представляет собой базовый элемент агрегативных и ассоциативных образований НДС, включающий центральное ядро и окружающую его сольватную оболочку. В стабильных условиях такая структура сохраняет преимущественно сферическую форму и агрегативную устойчивость. Ее образование связано с самоорганизацией компонентов нефти под действием межмолекулярных взаимодействий. Центральная часть характеризуется большей степенью структурной упорядоченности и более высокой интенсивностью межмолекулярных взаимодействий по сравнению с периферийным сольватным слоем. Смолисто-асфальтеновые и другие гетероорганические компоненты распределяются от ядра к периферии по мере уменьшения энергии межмолекулярных взаимодействий. Согласно результатам исследований [23, 25], ядро ССЕ преимущественно формируют асфальтены, тогда как сольватная оболочка представлена главным образом смолистыми соединениями. При этом часть смол остается непосредственно в дисперсионной среде. Общая структурная организация такой системы представлена на рисунке 1.3 [26].

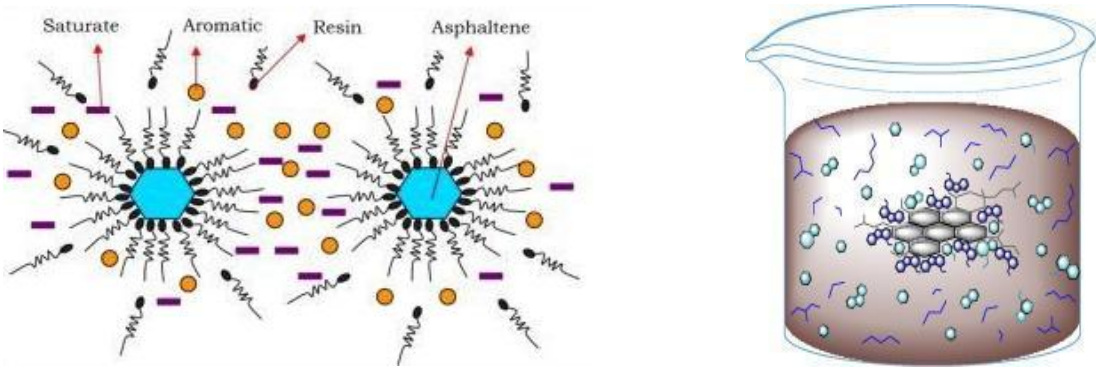


Рисунок 1.3 – Модель НДС

Представленная на рисунке 1.3 модель показывает взаимосвязь асфальтенового ядра, сольватной оболочки и окружающей углеводородной среды. Существование ССЕ в устойчивом состоянии возможно при определенном

соотношении компонентов дисперсной фазы и дисперсионной среды. Пока внешние условия и растворяющая способность среды существенно не изменяются, структурные характеристики ССЕ сохраняются. Нарушение этого равновесия изменяет состояние сольватного слоя и может инициировать ассоциацию отдельных структурных единиц с последующим фазовым разделением. Таким образом, именно существование сольватно-стабилизированных надмолекулярных образований обеспечивает способность НДС сохранять агрегативную устойчивость.

Поскольку ядро большинства ССЕ тяжелых нефтяных систем преимущественно образовано асфальтенами, их молекулярное строение и способность к межмолекулярной ассоциации имеют принципиальное значение для понимания коллоидного состояния тяжелого углеводородного сырья [27].

Для нефтяных дисперсных систем, ядра сложных структурных единиц которых составляют асфальтены, были предложены две модели [28]: пачечно-блочная (plate-to-plate) и сферически-симметричная (onion skin). Согласно данным рентгеноструктурного анализа, около пяти таких пластин ассоциируются между собой за счет различных межмолекулярных взаимодействий, включая ионные, донорно-акцепторные, водородные и π–π-взаимодействия. В результате ядро ССЕ представляет собой пачки толщиной 16–20 Å, состоящие из блоков, расположенных на расстоянии 3,55–3,70 Å друг от друга. Предположение о самоассоциации 2–6 асфальтеновых молекул было подтверждено методами гель-проникающей хроматографии и осмометрии [29]. В исследованиях Галимова Р.А. [30] показано, что размеры ассоциатов, то есть количество пластин асфальтенов, варьируются для различных типов нефтей, нефтяных остатков и битумов.

Вторая концепция рассматривает дисперсную фазу НДС как систему, центральная область которой представлена парамагнитными молекулами (радикалами), окруженными оболочками из диамагнитных молекул. В рамках такого подхода выделяют четыре последовательных уровня организации асфальтеновых структур – элементарную молекулу, частицу (кристаллит), мицеллу и агрегированный кластер. Последовательность формирования надмолекулярных

асфальтеновых образований представлена на рисунке 1.4 [31].

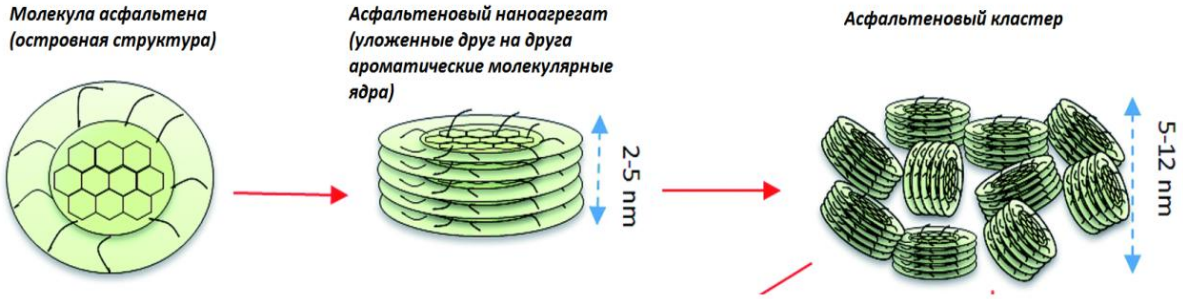


Рисунок 1.4 – Модель ассоциации молекул асфальтенов

Из рисунка 1.4 следует, что увеличение степени ассоциации сопровождается последовательным переходом от отдельных молекул к частицам, мицеллам и более крупным агрегированным кластерам. Формирование таких структур обеспечивается преимущественно водородными и π–π-взаимодействиями между ароматическими фрагментами асфальтеновых молекул. Вместе с тем данная модель не позволяет в полной мере описать все особенности агрегативного состояния асфальтенов в нефтяных системах различного состава.

Одной из принципиальных особенностей асфальтенов является их способность к самоагрегации с образованием надмолекулярных структур, размеры которых существенно превышают размеры исходных молекул. Характер этого процесса зависит от состава окружающей углеводородной среды. В присутствии смол формируются более мелкие мицеллоподобные структуры, поскольку смолистые компоненты взаимодействуют с активными участками асфальтеновых молекул и ограничивают их дальнейшую ассоциацию. Таким образом, смолы выполняют функцию стабилизирующего компонента, поддерживающего диспергированное состояние асфальтенов.

В настоящее время наиболее распространенной считается архипелаго-подобная модель, согласно которой асфальтеновые молекулы состоят из нескольких ароматических фрагментов, соединенных алифатическими цепями, поскольку она наиболее полно описывает особенности строения и самоассоциации

асфальтенов [32]. Возможные варианты агрегативного состояния молекул асфальтенов, описываемые данным подходом, представлены на рисунке 1.5.

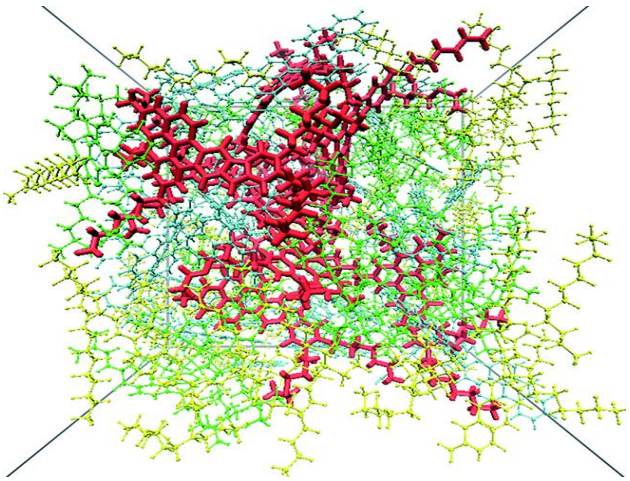


Рисунок 1.5 – Модель агрегированного состояния молекулы асфальтена: *красным цветом – молекула асфальтена; зеленый – смолы; синий – ароматические углеводороды; желтый – насыщенные углеводороды*

Представленные на рисунке 1.5 варианты взаимного расположения асфальтеновых молекул согласуются с результатами структурно-молекулярного моделирования. Высокая степень ароматичности в сочетании с присутствием полярных функциональных групп создает условия для различных типов межмолекулярных взаимодействий и определяет склонность асфальтенов к самоассоциации с образованием устойчивых агрегатов [33–35].

Особое значение для поведения тяжелых нефтяных систем имеют процессы агрегации, флокуляции и последующего осаждения асфальтенов [36–38]. Их интенсивность определяется прежде всего соотношением асфальтеновых компонентов и растворяющей способности дисперсионной среды. При благоприятном составе среды асфальтены сохраняют диспергированное состояние. Добавление парафиновых углеводородов снижает растворяющую способность нефтяной среды по отношению к наиболее ароматизированным высокомолекулярным компонентам. При относительно небольшом содержании парафиновых углеводородов стабилизация асфальтеновых частиц обеспечивается формированием сольватного слоя из молекул смол. По мере увеличения доли

парафиновых компонентов условия сольватации ухудшаются, вследствие чего асфальтеновые частицы начинают взаимодействовать между собой с образованием более крупных агрегатов и флокул. На определенной стадии их устойчивость может поддерживаться смолами и тяжелыми ароматическими углеводородами, однако дальнейшее снижение растворяющей способности среды приводит к укрупнению агрегатов и последующему выпадению смолисто-асфальтеновых веществ из нефтяной системы.

Современные термодинамические модели, описывающие агрегационное поведение асфальтенов в растворах, представлены в работах зарубежных авторов [39–43]. В рамках этих представлений асфальтеновый агрегат рассматривается как многослойная надмолекулярная структура, основу которой составляет конденсированная ароматическая область. Ее формирование происходит посредством упорядоченного взаимного расположения ароматических плоскостей, стабилизированных межмолекулярными взаимодействиями. Алифатические цепи преимущественно располагаются на внешней части агрегата и выполняют функцию пространственных стабилизаторов, определяя характер его взаимодействия с дисперсионной средой. Схематическое представление ароматических плоскостей и связей в асфальтеновых структурах приведено на рисунке 1.6.

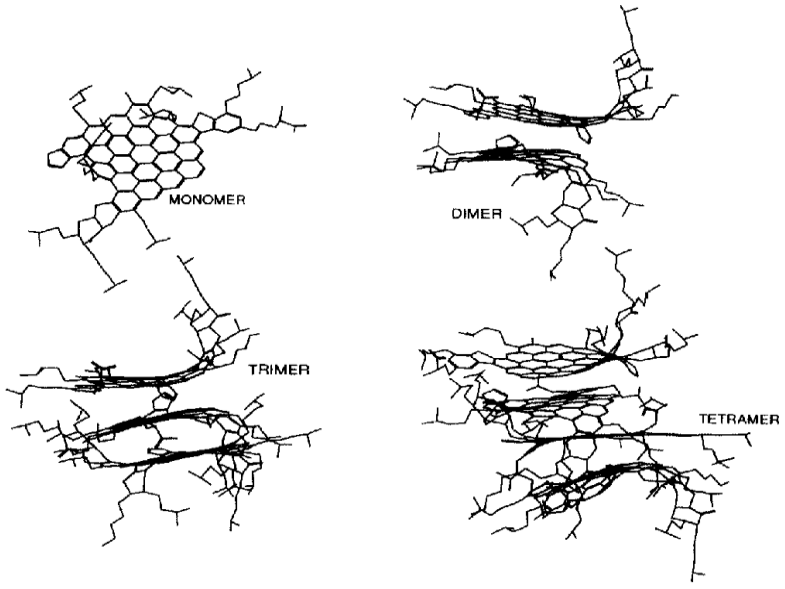


Рисунок 1.6 – Ароматические плоскости и связи в молекулах асфальтенов

Представленная на рисунке 1.6 организация асфальтеновых структур показывает, что их агрегативное поведение определяется не только концентрацией, но и молекулярным строением. Размер формирующихся агрегатов зависит от структуры асфальтенов, их содержания, растворяющей способности среды и температуры. Для асфальтенов, выделенных из нестабильных нефтей, характерны более выраженный дефицит водорода, повышенная ароматичность и степень конденсации ароматических фрагментов, а также более высокое содержание углерода по сравнению с асфальтенами стабильных нефтей. Термодинамические модели также предусматривают существование критической концентрации мицеллообразования, при достижении которой начинается формирование асфальтеновых кластеров.

Дополнительное развитие представлений о механизме формирования НДС связано с рассмотрением энергетического состояния поверхности надмолекулярных структур. Согласно исследованиям Терентьевой В.Б. с соавторами [44], образование и разрушение ССЕ протекают через промежуточные активные элементы, поверхность которых характеризуется нескомпенсированной энергией. Энергетическое взаимодействие надмолекулярной структуры с окружающей средой определяет состояние и толщину сольватного слоя и зависит от степени дисперсности системы и наличия активных центров на поверхности частиц.

Растворяющая способность дисперсионной среды при этом непосредственно связана с агрегативной устойчивостью НДС. По мере ее увеличения толщина сольватной оболочки ССЕ возрастает, а размеры надмолекулярных образований уменьшаются. В результате снижается вероятность их взаимной агрегации и повышается устойчивость нефтяной системы к фазовому разделению. Максимальному развитию сольватного слоя соответствует состояние наибольшей коллоидной стабильности.

Дальнейшее изменение растворяющей способности среды способно изменить характер взаимодействия уже непосредственно с сольватной оболочкой. При уменьшении ее толщины возрастает вероятность контакта и ассоциации

дисперсных частиц, что повышает склонность системы к фазовому разделению. В предельном случае разрушение сольватного слоя и растворение надмолекулярных образований сопровождаются переходом НДС в состояние молекулярного раствора, характеризующегося термодинамической стабильностью.

Рассмотренные закономерности имеют принципиальное значение для гидрокрекинга тяжелого углеводородного сырья. Изменение группового состава в ходе термических и гидрогенизационных превращений изменяет соотношение асфальтенов, смол, ароматических и насыщенных компонентов, а следовательно, и растворяющую способность дисперсионной среды. Нарушение этого соотношения способно приводить к снижению коллоидной стабильности, агрегации асфальтенов и образованию более конденсированных продуктов. Поэтому групповой состав, структурное состояние асфальтенов и устойчивость НДС являются ключевыми характеристиками при последующем исследовании остаточных продуктов гидрокрекинга гудрона.

1.4 Закономерности термогидрогенизационных превращений компонентов тяжелого углеводородного сырья

Гидрогенизационные процессы, или процессы деструктивной гидрогенизации, применяют для переработки углеводородного сырья с низким атомным отношением H/C, к которому относятся различные виды углей, каменноугольные смолы, мазуты, гудроны и другие тяжелые нефтяные остатки. Их основная задача заключается в превращении высокомолекулярных компонентов в более легкие углеводородные фракции, используемые для производства бензина, керосина, дизельного топлива и в качестве нефтехимического сырья [45]. Деструктивная гидрогенизация протекает при температуре выше 400 °C, повышенном давлении и значительном избытке водорода [46].

Высокая температура процесса инициирует разрыв химических связей в молекулах компонентов тяжелого сырья. Направление и интенсивность протекающих превращений при этом в значительной степени определяются

энергией соответствующих связей. Значения энергии разрыва некоторых химических связей, характерных для различных классов органических соединений, приведены в таблице 1.2 [47].

Таблица 1.2 – Энергии разрыва некоторых химических связей в органических молекулах

Связь	Группы соединений	Энергия разрыва связи, кДж/моль
O–O	Пероксиды	131,8
S–S	Дисульфиды	234,3
C–S	Сульфиды	292,9
C–C	Парафины	340,0
C–N	Амины	355,9
C–OH	Спирты	358
C–O	Эфиры	376,8
$C_{алк.}$–$C_{ар.}$	Алкилзамещенные арены	384,4
C–C	Нафтены	385,2
C–H	Парафины	413,2
$C_{ар.}$–H	Арены	434,2
$C_{ар.}$–$C_{ар.}$	Арены сочлененного типа строения (бифенильная связь)	523,4
$C_{ар.}$–$C_{ар.}$	Арены (связь между атомами в цикле)	610,4
C=O	Альдегиды, кетоны	732–749

Данные таблицы 1.2 показывают, что связи углерода с гетероатомами C–S, C–N и C–O в алифатических структурах характеризуются сравнительно меньшей энергией разрыва. Это способствует протеканию реакций гидродесульфуризации, гидродеазотирования и гидродеоксигенации [48, 49]. Напротив, связи в полиароматических структурах характеризуются высокой прочностью и в наибольшей степени устойчивы к реакциям крекинга. Этим объясняется тот факт,

что тяжелые высокомолекулярные углеводороды являются наиболее сложным сырьем для получения низкомолекулярных насыщенных углеводородов.

Различие в устойчивости химических связей определяет одну из основных проблем глубокой переработки тяжелого углеводородного сырья. Условия, необходимые для превращения высококонденсированных асфальтеновых компонентов, одновременно способствуют дальнейшей деструкции менее устойчивых соединений масляных фракций. Поэтому повышение температуры, давления и продолжительности пребывания сырья в реакционной зоне не обеспечивает селективного превращения только наиболее тяжелых компонентов. По мере увеличения жесткости процесса возрастает глубина вторичного крекинга уже образовавшихся дистиллятных фракций и, как следствие, выход малоценных газообразных продуктов.

Полное превращение асфальтенов в этих условиях становится технически сложной и экономически нецелесообразной задачей. В технологии TAIFCOMBI данное ограничение учитывается посредством последовательного проведения двух стадий гидрогенизационной переработки – жидкофазного термогидрокрекинга тяжелых компонентов и последующего газофазного гидрокрекинга образовавшихся дистиллятных фракций.

На стадии жидкофазного термогидрокрекинга высокомолекулярные компоненты исходного сырья превращаются в соединения с меньшей молекулярной массой. Основными продуктами являются газойлевые фракции, представленные преимущественно средними дистиллятами и вакуумным газойлем с температурой кипения 250–500 °C. Исходное сырье и значительная часть продуктов реакции в условиях данной стадии находятся преимущественно в жидкой фазе.

Жидкофазная гидрогенизация может протекать как в присутствии катализатора, так и без него. В технологии TAIFCOMBI стадия термогидрокрекинга осуществляется без применения катализатора. Под действием высокой температуры происходит гомолитический разрыв C–C-связей высокомолекулярных компонентов с образованием свободных радикалов. В

водородсодержащей среде образующиеся свободные радикалы стабилизируются с формированием более низкомолекулярных углеводородов. Одновременно гидрирование непредельных соединений ограничивает развитие вторичных реакций конденсации и уплотнения, приводящих к накоплению смолистых, полиароматических продуктов и кокса.

Наряду с деструкцией углеводородного скелета на жидкофазной стадии протекают реакции частичного удаления серы, азота и кислорода, а также гидродеметаллизации. Последний процесс особенно важен при переработке тяжелых нефтяных остатков, поскольку значительная часть никеля и ванадия связана с высокомолекулярными асфальтеновыми компонентами.

Характерной формой присутствия металлов в тяжелом нефтяном сырье являются порфириновые комплексы, ассоциированные с асфальтенами. В водородсодержащей среде и в присутствии образующегося сероводорода металлы переходят преимущественно в соответствующие сульфиды:

$$\text{Me-порфирин} + H_2 + H_2S \rightarrow M_xS_y + \text{H-порфирин} \qquad (1.1)$$

где Me – преимущественно V и Ni.

Реакция (1.1) отражает переход Ni и V из металлоорганической формы в сульфидную, что способствует их удалению из углеводородной части потока и снижению поступления металлов на последующие каталитические стадии.

После жидкофазного термогидрокрекинга средние дистилляты и вакуумный газойль направляются на газофазный гидрокрекинг. На данной стадии продолжается расщепление углеводородных компонентов с образованием СУГ, нафты, керосиновой и дизельной фракций. Процесс осуществляется в стационарном слое катализатора, вследствие чего состав поступающего потока приобретает особое значение для сохранения его активности. Образующиеся при этом H_2S и NH_3 оказывают менее выраженное воздействие на работоспособность катализатора гидрокрекинга по сравнению с исходными гетероорганическими соединениями. В технологии TAIFCOMBI применяемая каталитическая система должна сохранять необходимую активность в условиях присутствия сероводорода и аммиака.

Тяжелые нефтяные остатки представляют собой многокомпонентную смесь парафиновых, нафтеновых, алкилароматических и полиароматических соединений, смол и асфальтенов. В составе последних присутствуют гетероатомы, преимущественно S, N и O, а также металлоорганические соединения Ni и V. Поэтому на стадиях жидкофазного и газофазного гидрокрекинга одновременно протекает комплекс параллельных и последовательных превращений. К основным из них относятся расщепление углеродного скелета, гидрирование непредельных соединений, превращение ароматических структур и удаление гетероатомов. Принципиальное различие между двумя стадиями связано прежде всего с молекулярно-массовым и групповым составом перерабатываемых потоков, а также использованием катализатора при газофазном гидрокрекинге.

Многообразие параллельно протекающих реакций затрудняет их детальное количественное описание. Вместе с тем закономерности термогидрогенизационной переработки могут быть рассмотрены применительно к отдельным классам компонентов тяжелого сырья. Основными направлениями являются гидрокрекинг и изомеризация высокомолекулярных парафинов, раскрытие нафтеновых циклов и гидродеалкилирование боковых цепей, превращения ароматических и полиароматических соединений, гидроочистка от серо-, азот- и кислородсодержащих соединений, а также термические и гидрогенизационные превращения асфальтенов [45, 48–50].

Гидрокрекинг высокомолекулярных парафинов и их изомеризация. Для парафиновых углеводородов основными направлениями превращений являются расщепление длинных углеродных цепей с образованием соединений меньшей молекулярной массы и изомеризация углеродного скелета. Условно данные превращения представлены реакциями (1.2) и (1.3), где реакция (1.2) соответствует гидрокрекингу парафиновых углеводородов, а реакция (1.3) – их изомеризации.

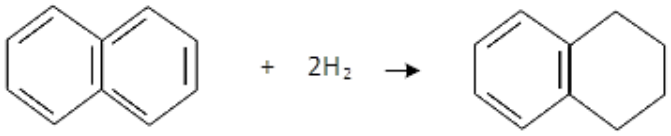
$$R_1 - R_2 + H_2 \rightarrow R_1H + R_2H \qquad (1.2)$$

$$R - R - R - R - R \rightarrow R - \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{R}} - R - R \qquad (1.3)$$

При деструктивной гидрогенизации парафинов значительный избыток водорода ограничивает протекание дегидрирования с разрывом С–Н-связей. Основным направлением становится расщепление С–С-связей с образованием предельных и непредельных углеводородов. Последние в водородсодержащей среде быстро гидрируются, тогда как образовавшиеся насыщенные продукты могут подвергаться дальнейшему крекингу с последовательным уменьшением молекулярной массы.

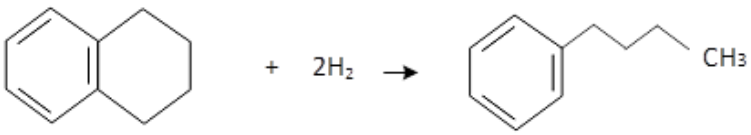
Одновременно с гидрокрекингом протекают реакции изомеризации и циклизации. Высокая скорость насыщения промежуточно образующихся олефинов ограничивает их участие в реакциях конденсации и полимеризации, вследствие чего интенсивность образования карбоидов и кокса снижается. Заметное накопление коксовых продуктов становится возможным при увеличении продолжительности процесса и углублении вторичных превращений. Возможность циклизации олефинов подтверждается присутствием в продуктах гидрогенизации циклопентановых и циклогексановых углеводородов [51].

Размыкание нафтеновых колец и гидродеалкилирование боковых цепей. Для циклических соединений характерны изомеризация, раскрытие и последующая деструкция нафтеновых колец. Типичные направления таких превращений представлены реакциями ступенчатой гидродециклизации и раскрытия циклических структур (1.4) и (1.5):



(1.4)

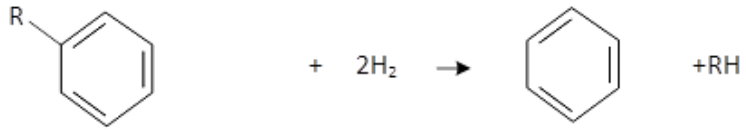
Нафталин Тетралин



(1.5)

Тетралин Бутилбензол

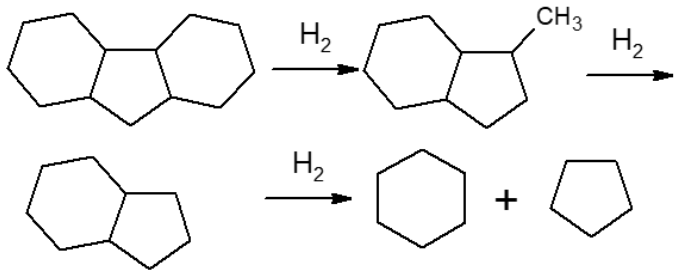
При наличии алкильных заместителей одновременно может протекать гидродеалкилирование, условно представленное реакцией (1.6):



(1.6)

Алкилбензол Бензол

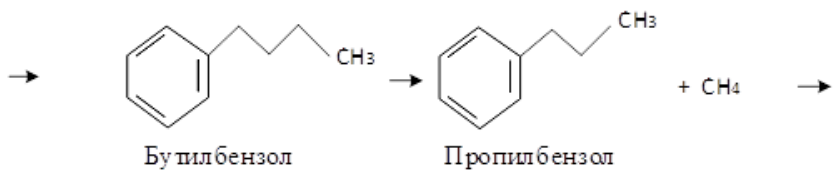
В результате раскрытия нафтеновых циклов образуются предельные углеводороды нормального и разветвленного строения. Для соединений с длинными боковыми цепями первоначально характерно последовательное деалкилирование с уменьшением длины заместителя. Бициклические нафтены, в частности тетралин и декалин, при температуре 400–500 °С способны подвергаться раскрытию одного из циклов с образованием циклогексана, циклопентана и их гомологов. Более глубокая деструкция декалина сопровождается образованием значительного количества предельных газообразных углеводородов, тогда как превращение тетралина приводит к увеличению содержания гомологов бензола [51, 52]. Для полициклических нафтенов процесс развивается путем последовательного разрушения циклической структуры, что иллюстрируется реакцией (1.7):



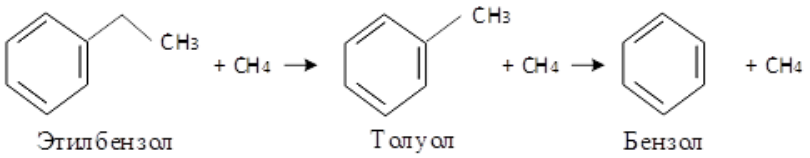
(1.7)

Превращения ароматических и полиароматических соединений. В водородсодержащей среде основным направлением превращения ароматических соединений становится гидрирование, тогда как реакции конденсации подавляются. Бензол и его алкилзамещенные производные способны превращаться в соответствующие циклоалканы. При этом увеличение числа алкильных заместителей снижает скорость насыщения ароматического кольца [53].

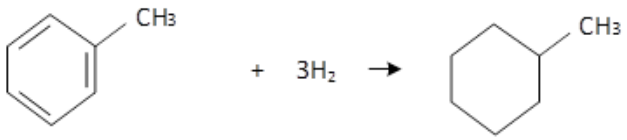
Для алкилбензолов с длинными боковыми цепями гидрирование сопровождается последовательным гидродеалкилированием, представленным реакцией (1.8):



(1.8)

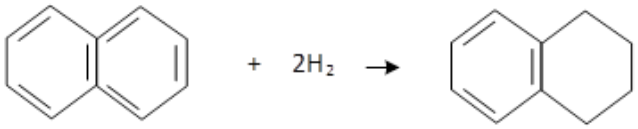


Характерные направления гидрогенизационных превращений моно- и полиароматических соединений на примере толуола, нафталина и фенантрена отражены реакциями (1.9)–(1.11):



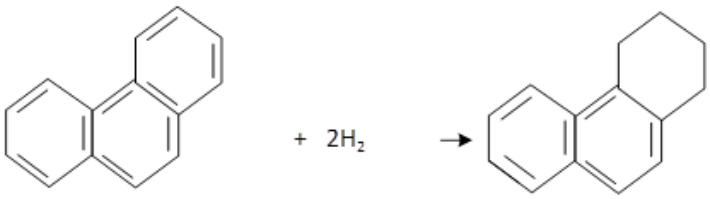
Толуол Метилциклогексан

(1.9)



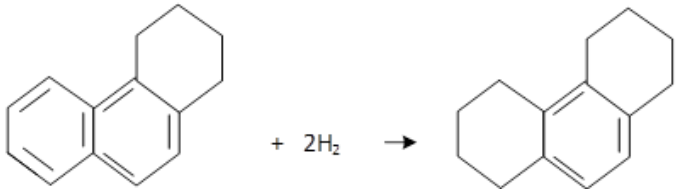
Нафталин Тетралин

(1.10)

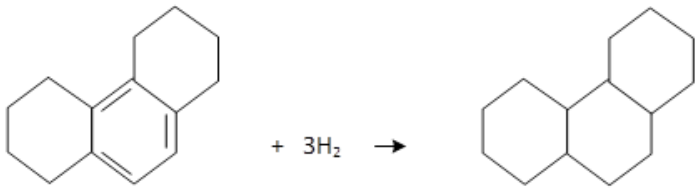


Фенантрен Нафтенонафтален

(1.11)



Нафтенонафтален Динафтенобензин

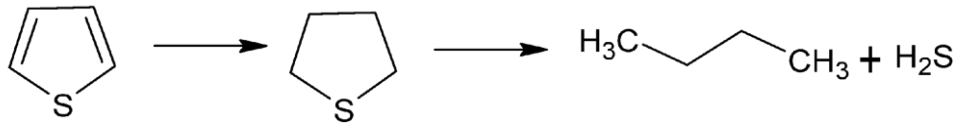


Динафтенобензин Динафтеноциклогексан

Температура оказывает неоднозначное влияние на глубину гидрирования ароматических соединений. Ее повышение ускоряет химические превращения, однако при температуре выше 400 °C равновесие реакций насыщения постепенно смещается в направлении дегидрирования. Повышенное давление водорода, напротив, способствует формированию насыщенных структур. Сочетание высокой температуры с недостаточным парциальным давлением водорода создает условия для конденсации ароматических соединений с образованием более крупных полициклических структур. Последовательное увеличение степени ароматичности и конденсированности таких продуктов является одним из путей формирования высокомолекулярных соединений и кокса [53, 54].

Гидроочистка от серо-, азот- и кислородсодержащих соединений. Удаление гетероатомов является одним из основных направлений гидрогенизационной переработки тяжелого нефтяного сырья. В результате гидродесульфуризации, гидродеазотирования и гидродеоксигенации связанная с органическими соединениями сера, азот и кислород переходят преимущественно в H_2S, NH_3 и H_2O соответственно. Для технологии TAIFCOMBI данные реакции имеют особое значение вследствие высокого содержания гетероатомных компонентов в перерабатываемом сырье и их влияния на последующие каталитические стадии [55].

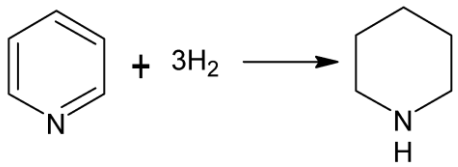
Серосодержащие соединения. Превращение сероорганических компонентов может включать предварительное гидрирование гетероциклической структуры с последующим разрывом связей C–S. Конечными продуктами являются соответствующие алифатические или ароматические углеводороды и H_2S [56]. Характерное направление деструктивной гидрогенизации тиофена представлено реакцией (1.12):



(1.12)

Тиофен Тиофан Бутан

Азотсодержащие соединения. Органические соединения азота способны существенно снижать активность катализаторов, что определяет необходимость их удаления из перерабатываемого потока. Для азотсодержащих гетероциклов первоначально протекает насыщение кольца, содержащего атом азота. Например, гидрирование пиридина приводит к образованию пиперидина согласно реакции (1.13), после чего последующая деструктивная гидрогенизация сопровождается разрывом C–N-связей и образованием предельных углеводородов и NH_3:



(1.13)

Пиридин Пиперидин

Для конденсированных азотсодержащих соединений ароматическая часть молекулы характеризуется большей устойчивостью к гидрированию. При превращении хинолина первоначально насыщается азотсодержащее кольцо, с которого начинается последующая деструкция. В результате формируются ароматические углеводороды, амины и аммиак [46, 48].

Кислородсодержащие соединения. Реакционная способность кислородсодержащих компонентов определяется природой функциональной группы. Альдегиды и кетоны сравнительно легко гидрируются до соответствующих первичных и вторичных спиртов. Такие превращения могут протекать при температуре 150–200 °C в присутствии Ni-, Co-, Cu-Cr-, Mo- и W-содержащих каталитических систем. Спирты характеризуются большей устойчивостью, однако при температуре около 300 °C в присутствии активных катализаторов способны превращаться в углеводороды с выделением воды согласно реакции (1.14):

$$\mathrm{ROH} + \mathrm{H_2} \rightarrow \mathrm{RH} + \mathrm{H_2O} \qquad (1.14)$$

Карбоновые кислоты последовательно восстанавливаются до спиртов и далее до углеводородов, что отражено реакциями (1.15) и (1.16):

$$\mathrm{RCOOH} + 2\mathrm{H_2} \rightarrow \mathrm{RCH_2OH} + \mathrm{H_2O} \qquad (1.15)$$

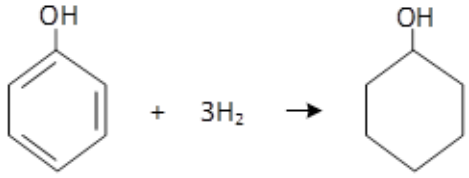
$$RCH_2OH + H_2 \rightarrow RCH_3 + H_2O \quad (1.16)$$

Значимость данных превращений особенно велика для твердых горючих ископаемых, содержащих существенно больше химически связанного кислорода по сравнению с нефтяным сырьем [46, 50].

Нейтральные соединения и кислоты не играют большой роли в процессе деструктивной гидрогенизации, так как подавляющее количество связанного кислорода на начальных стадиях термической переработки твердых топлив выделяется как составная часть фенолов.

Значительная доля кислорода в продуктах первичной термической переработки твердых топлив сосредоточена в фенольных соединениях. В отсутствие катализатора при температуре 400–450 °С фенолы даже в водородсодержащей среде могут участвовать в реакциях конденсации с образованием карбоидов. Применение каталитических систем изменяет направление их превращений и ограничивает образование высококонденсированных продуктов.

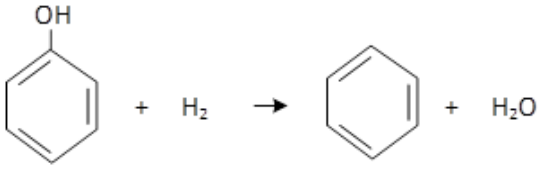
Каталитическое взаимодействие фенолов с водородом развивается по двум основным направлениям. Первое связано с гидрированием ароматического кольца и образованием циклогексанолов и их производных согласно реакции (1.17):



(1.17)

Фенол Циклогексанол

Второе включает гидрогенолиз гидроксильной группы с формированием ароматических углеводородов, например бензола, по реакции (1.18):



(1.18)

Фенол Бензол

Гидрирование ароматического кольца протекает легче: в присутствии никелевого катализатора фенол превращается в циклогексанол при 150–200 °С,

тогда как образование бензола требует температуры порядка 300 °С. Для высококипящих фенолов с боковыми цепями возможны как восстановление до соответствующих углеводородов, так и деалкилирование с образованием более низкокипящих фенольных соединений [46, 51].

Таким образом, характер термогидрогенизационных превращений определяется не только химическим и групповым составом исходного сырья, но и условиями проведения процесса. К основным технологическим параметрам относятся парциальное давление водорода, температура, свойства катализатора и продолжительность пребывания сырья в реакционной зоне. Их сочетание определяет соотношение скоростей гидрирования, деструкции и конденсации, а следовательно, глубину превращения, селективность и выход целевых продуктов.

Влияние давления водорода. Для гидрогенизационных процессов принципиальное значение имеет не столько общее давление в реакционной системе, сколько парциальное давление водорода. Его повышение увеличивает концентрацию водорода в реакционной среде и смещает равновесие обратимых реакций гидрирования в направлении образования насыщенных соединений.

При жидкофазной переработке гудрона, мазута, смол, крекинг-остатков и другого высокомолекулярного сырья скорость подвода водорода может становиться фактором, ограничивающим интенсивность процесса. Водород должен последовательно перейти из газовой фазы в жидкую и далее к зоне протекания реакции. Если скорость его поступления становится ниже скорости образования реакционноспособных промежуточных соединений, возрастает вероятность их участия в реакциях конденсации и последующего коксообразования. Повышение парциального давления водорода увеличивает его растворимость и способствует более эффективной стабилизации промежуточных продуктов [48, 49].

При каталитической жидкофазной гидрогенизации существенное значение приобретает также транспорт растворенного водорода к поверхности катализатора. Развитие межфазной поверхности и уменьшение размера частиц катализатора сокращают диффузионные ограничения и повышают доступность водорода для

реакций гидрирования. В газофазных процессах такие ограничения выражены значительно слабее, поскольку поверхность катализатора непосредственно контактирует с водородсодержащим газом.

В промышленном процессе водород расходуется только частично, поэтому гидрогенизацию проводят с циркуляцией водородсодержащего газа. Поддержание необходимой концентрации водорода способствует быстрому насыщению образующихся непредельных соединений и тем самым ограничивает их дальнейшую конденсацию с формированием смолистых и коксовых продуктов.

Влияние температуры. Повышение температуры увеличивает скорость большинства реакций деструкции и гидрирования, однако одновременно изменяет их относительный вклад. Для экзотермических реакций насыщения ароматических структур рост температуры термодинамически неблагоприятен и смещает равновесие в направлении исходных ненасыщенных соединений. Одновременно возрастает интенсивность термического крекинга и вторичного распада образовавшихся продуктов.

Особое значение это соотношение приобретает при переработке тяжелого сырья. При недостаточной доступности водорода повышение температуры приводит к преобладанию радикальных реакций крекинга над реакциями стабилизации образующихся свободных радикалов. В результате повышается вероятность их рекомбинации, конденсации и формирования коксовых структур. Поэтому увеличение температуры требует соответствующего поддержания парциального давления водорода.

Рост температуры как в жидкофазных, так и в газофазных процессах также сопровождается увеличением выхода газообразных продуктов и снижением степени насыщенности жидких фракций. Следовательно, температурный режим выбирают с учетом необходимости обеспечить достаточную глубину превращения высокомолекулярных компонентов без чрезмерного развития вторичного крекинга и конденсационных процессов.

Влияние продолжительности процесса. Увеличение времени пребывания сырья в реакционной зоне способствует углублению его превращения, однако

одновременно интенсифицирует вторичные реакции. Уже сформированные дистиллятные продукты подвергаются дальнейшему крекингу, что сопровождается увеличением выхода газообразных углеводородов. Для высокоароматизированных компонентов длительное термическое воздействие также повышает вероятность конденсационных превращений.

Таким образом, продолжительность процесса должна обеспечивать требуемую степень превращения тяжелых компонентов при ограничении вторичного крекинга целевых продуктов. В промышленной практике необходимое время контакта регулируют объемной скоростью подачи сырья с учетом температуры, давления, состава перерабатываемого потока и активности используемой каталитической системы.

Рассмотренные закономерности показывают, что эффективность термогидрогенизационной переработки определяется соотношением двух конкурирующих направлений – деструкции высокомолекулярных компонентов и стабилизации образующихся реакционноспособных фрагментов водородом. Для тяжелого остаточного сырья особое значение приобретает поведение смолисто-асфальтеновых компонентов, поскольку их высокая ароматичность, дефицит водорода и склонность к межмолекулярной ассоциации создают предпосылки для образования продуктов конденсации и кокса. В связи с этим закономерности термических и гидрогенизационных превращений асфальтенов требуют отдельного рассмотрения.

1.5 Физико-химические закономерности превращения асфальтенов при термогидрокрекинге

Основными направлениями термических превращений асфальтенов являются их ароматизация, сопровождающаяся образованием прекурсоров кокса, а также разрушение нафтеновых колец и алкильных цепей. Асфальтены, в которых преобладают насыщенные компоненты, менее устойчивы к тепловому воздействию по сравнению с теми, которые состоят из крупных ароматических

фрагментов с низким содержанием алкильных заместителей. Термическая стабильность асфальтенов зависит от пропорции молекул типа «континент», которые характеризуются высокой стабильностью, и молекул типа «архипелаг», которые склонны к разрушению [56].

На термическую стабильность асфальтенов оказывает влияние и наличие серосодержащих структур. При термической деструкции длинные алифатические цепи молекул распадаются на более короткие фрагменты, которые затем подвергаются изомеризации и рекомбинации. В результате образуются короткие разветвленные алифатические заместители. При этом короткие боковые цепи нормального строения могут подвергаться внутримолекулярной циклизации вместо разрушения, что приводит к уменьшению расстояния между ароматическими слоями и уплотнению агрегатов без изменения их общего размера. Асфальтены рассматриваются как основное сырье для образования продуктов карбонизации, что объясняет повышенное внимание к изучению нерастворимых коксоподобных веществ, образующихся в процессе термолиза асфальтенов [57].

Сложность молекулярного строения асфальтенов определяет многостадийный характер их термических превращений. На основании состава продуктов ступенчатого термолиза предложена формализованная модель, отражающая последовательность изменения асфальтеновых структур при минимизации вторичных реакций. Данная модель представлена на рисунке 1.7.

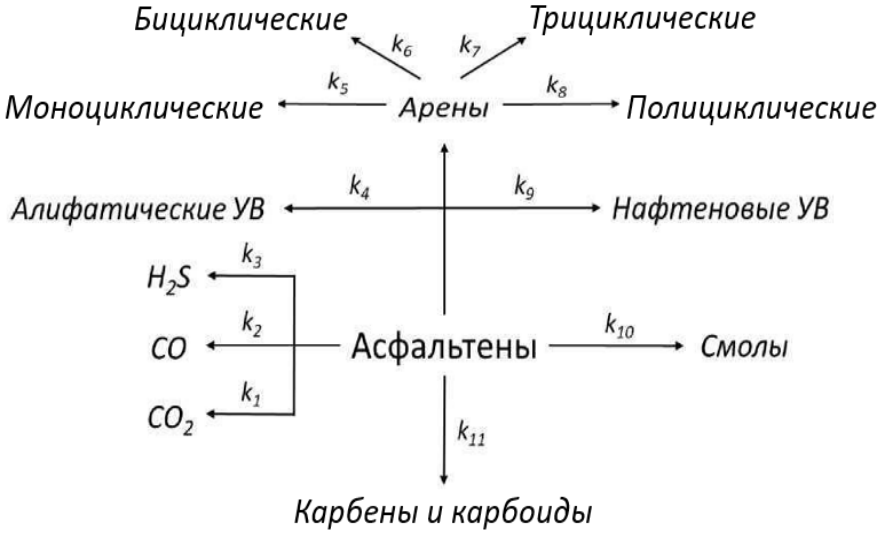


Рисунок 1.7 – Формализованная схема термических превращений асфальтенов

Как следует из рисунка 1.7, отдельные стадии термодеструкции асфальтенов характеризуются различным вкладом реакций расщепления и конденсации. Причины последовательного разрушения структурных фрагментов определяются их химической природой, энергией связей и положением в молекуле. Поэтому термическое превращение асфальтенов нельзя рассматривать как одностадийный распад единой макромолекулярной структуры.

Термолиз асфальтенов протекает по радикально-цепному механизму. Первоначально происходит гомолитический разрыв наиболее слабых связей C–S, C–N и периферийных C–C с образованием свободных радикалов. Последующее развитие процесса сопровождается:

- фрагментацией боковых алкильных цепей, согласно реакции (1.19):

$$\mathrm{R-CH_2-CH_2-R' \rightarrow R-CH_3 + \bullet CH_2-R'} \qquad (1.19)$$

- дегидрированием и ароматизацией циклических структур по реакции (1.20):

$$\text{циклоалканы} \rightarrow \text{ареновые структуры} + \mathrm{H_2} \qquad (1.20)$$

- конденсацией ароматических ядер с образованием полициклических агрегатов, являющихся прекурсорами кокса.

Фрагментация периферийных заместителей приводит к образованию низкомолекулярных углеводородных продуктов, тогда как дегидрирование циклических структур увеличивает степень ароматичности остаточной части молекулы. По мере накопления ароматических фрагментов возрастает вероятность их межмолекулярной конденсации с образованием полициклических агрегатов. Последовательность формирования наиболее тяжелых продуктов термического превращения в общем виде может быть представлена схемой: асфальтены → карбены и полиароматические фрагменты → карбоиды → коксовый остаток.

Таким образом, направление термолиза определяется конкуренцией реакций деструкции и конденсации. Для структур типа «архипелаг» наличие мостиковых алифатических фрагментов создает больше возможностей для разрыва молекулы и образования летучих продуктов. Структуры типа «континент», содержащие более крупное конденсированное ароматическое ядро, характеризуются большей

устойчивостью к фрагментации, а их термическое превращение в большей степени сопровождается ароматизацией и последующим формированием коксоподобных продуктов.

Двойственный характер термического поведения асфальтенов имеет принципиальное значение при переработке тяжелого углеводородного сырья. С одной стороны, разрушение периферийных структур приводит к образованию соединений меньшей молекулярной массы. С другой стороны, дегидрирование и конденсация сохраняющейся полиароматической части увеличивают вероятность формирования карбенов, карбоидов и кокса. Ограничение второго направления требует стабилизации образующихся свободных радикалов водородом, что составляет одно из принципиальных отличий термогидрогенизационной переработки от термического крекинга.

Процессы гидрирования и гидрокрекинга асфальтенов. Повышение парциального давления водорода, применение катализаторов и использование адсорбирующих материалов позволяют уменьшить интенсивность конденсационных процессов и коксообразования. Однако достижение полного превращения асфальтенов и одновременное сохранение агрегативной устойчивости остаточного продукта требует существенного увеличения жесткости процесса. В таких условиях вторичному крекингу подвергаются уже образовавшиеся бензиновые и дизельные компоненты, что сопровождается увеличением выхода малоценных газообразных продуктов. Поэтому полное подавление процессов уплотнения при глубокой конверсии тяжелого сырья технологически и экономически нецелесообразно [58–60].

Сложное молекулярное строение и высокая склонность асфальтенов к межмолекулярной ассоциации затрудняют однозначное описание механизмов их поведения при гидрообессеривании и гидрокрекинге. Присутствие асфальтенов снижает эффективность гидродесульфуризации тяжелого сырья, тогда как их предварительное удаление позволяет увеличить скорость процесса в несколько раз. Такое влияние связано, в частности, с локализацией части серы во внутренних

структурных фрагментах асфальтеновых молекул, доступ водорода и активных центров катализатора к которым ограничен.

Первичные стадии коксообразования при гидрогенизационной переработке связаны с термолизом алкилароматических структур асфальтенов. Их распад сопровождается формированием летучих продуктов и тяжелой нелетучей фазы. По мере углубления превращений последняя последовательно обогащается высокоароматизированными компонентами с образованием карбенов, карбоидов и далее коксового остатка. Таким образом, наличие водорода изменяет соотношение между деструктивными и конденсационными реакциями, однако полностью не исключает образование высококонденсированных продуктов.

Промышленный опыт эксплуатации установки термогидрокрекинга гудрона АО «ТАИФ-НК» показывает, что в суспензионных реакторах КГПТО конверсия асфальтенов превышает 90 %. Высокая степень превращения достигается вследствие деалкилирования, разрушения алифатических цепей и раскрытия нафтеновых циклов. Вместе с тем высокая конверсия исходных асфальтенов не означает их полного превращения в бензиновые, керосиновые и дизельные фракции. Наряду с гидрированием и образованием низкомолекулярных продуктов остаточная часть асфальтеновых структур подвергается ароматизации и поликонденсации с формированием более конденсированных деалкилированных ароматических соединений. Одновременно интенсивно протекают реакции удаления серы.

Такое сочетание реакций приводит к принципиальному изменению химической природы остаточного продукта. По мере разрушения периферийных алифатических и нафтеновых фрагментов оставшиеся асфальтеновые структуры становятся более ароматизированными и конденсированными. Следовательно, высокая степень конверсии исходных асфальтенов может сопровождаться формированием вторичных асфальтеновых и более тяжелых структур, отличающихся от компонентов исходного гудрона по составу и агрегативному состоянию.

Дополнительным фактором становится изменение состава дисперсионной среды. Как было рассмотрено в разделе 1.3, агрегативная устойчивость асфальтенов определяется соотношением асфальтеновых компонентов, смол, ароматических и насыщенных углеводородов и, соответственно, растворяющей способностью окружающей среды. При термогидрокрекинге интенсивное превращение смолистой фракции уменьшает содержание компонентов, участвующих в формировании сольватной оболочки асфальтеновых частиц. Одновременно изменение соотношения ароматических и насыщенных компонентов влияет на растворяющую способность дисперсионной среды. В совокупности эти процессы способны нарушать коллоидное равновесие НДС и инициировать агрегацию вновь образующихся высокоароматизированных структур.

В результате остаточный продукт гидрокрекинга может переходить в область агрегативной неустойчивости даже при высокой степени превращения исходных асфальтенов. Формирующиеся вторичные асфальтены агрегируют и при достижении критических условий могут выделяться в отдельную фазу. Таким образом, глубина конверсии и коллоидная стабильность остаточного продукта являются взаимосвязанными характеристиками процесса и должны рассматриваться совместно.

Для количественной характеристики эффективности термогидрокрекинга гудрона коллективом АО «ТАИФ-НК» используется коэффициент конверсии тяжелых асфальтенов. Агрегативное состояние остаточного продукта оценивают с использованием индекса коллоидной нестабильности. Совместное применение этих характеристик позволяет сопоставлять достигнутую глубину превращения тяжелых компонентов с изменением устойчивости образующейся нефтяной дисперсной системы.

Содержание и свойства асфальтенов относятся к основным факторам, ограничивающим степень конверсии тяжелых нефтяных остатков. С увеличением глубины переработки вероятность нарушения коллоидного равновесия остаточного продукта возрастает. Один из подходов к количественной оценке

потенциальной степени превращения вакуумного остатка предложен Д. Стратиевым с соавторами [61]. Авторами получена корреляционная зависимость (1.21) между конверсией и содержанием асфальтенов, смол и серы в исходном гудроне:

$$CVR=65,04 – 0,5659 \cdot VR_{Asp} – 0,1051 VR_{Res} + 2,783 VR_{Sul},\ R=0,983 \quad (1.21)$$

где C_{VR} – конверсия прямогонного гудрона, % масс;

VR_{Asp}, VR_{Res}, VR_{Sul} – содержание асфальтенов, смол и серы в гудроне соответственно, % масс.;

R – коэффициент корреляции модели.

Зависимость [61] получена для гидрокрекинга вакуумного остатка в кипящем слое катализатора. При подстановке характеристик гудрона АО «ТАИФ-НК», приведенных в таблице 1.1, расчетная потенциальная конверсия составляет около 66 % масс. В то же время фактическая конверсия в суспензионных реакторах TAIFCOMBI превышает 90 % масс. Такое расхождение показывает, что корреляция, разработанная для технологии кипящего слоя, не может непосредственно использоваться для прогнозирования предельной конверсии суспензионного термогидрокрекинга.

Более высокая достигаемая конверсия в процессе TAIFCOMBI связана с принципиально иной организацией реакционной системы, в том числе с присутствием суспендированной пористой углеродной добавки. Как рассмотрено в разделе 1.1, ее поверхность участвует в связывании тяжелых асфальтеновых компонентов и металлов, что позволяет снизить ограничения, характерные для гидрокрекинга в стационарном и кипящем слоях катализатора. При этом увеличение глубины превращения не устраняет проблему образования вторичных высокоароматизированных продуктов и нарушения коллоидной стабильности остаточной фазы.

Таким образом, для термогидрогенизационной переработки тяжелого углеводородного сырья предельная степень конверсии определяется не только возможностью разрушения исходных асфальтеновых молекул. Не менее существенным ограничением становится изменение группового состава и

коллоидно-дисперсного состояния остаточного продукта по мере углубления превращений. Конкуренция реакций деструкции, гидрирования, ароматизации и конденсации приводит к одновременному образованию дистиллятных продуктов и вторичных высококонденсированных структур. Поэтому оценка эффективности глубокой переработки требует учета как степени конверсии асфальтенов, так и химического состава, структурной организации и коллоидной стабильности формирующегося остаточного продукта.

1.6 Научные основы окисления остатка гидрокрекинга гудрона

Окисление тяжелых нефтяных остатков относится к способам направленного изменения их структурно-группового состава и физико-химических свойств. Взаимодействие компонентов остаточного сырья с кислородом сопровождается образованием кислородсодержащих функциональных групп, перераспределением компонентов между масляной, смолистой и асфальтеновой фракциями и увеличением степени конденсации высокомолекулярных структур. Совокупность этих превращений приводит к повышению температуры размягчения и изменению реологических характеристик получаемого продукта.

Для остатка гидрокрекинга гудрона данное направление представляет особый интерес вследствие высокого содержания ароматизированных и смолисто-асфальтеновых компонентов, сформировавшихся при глубокой термогидрогенизационной переработке. Как показано в разделах 1.3 и 1.5, высокая степень конверсии исходных асфальтенов сопровождается образованием вторичных более конденсированных структур и изменением коллоидно-дисперсного состояния остаточного продукта. Последующее окисление позволяет использовать особенности состава ОПГГ для дальнейшего увеличения степени структурированности высокомолекулярной фазы и получения продукта с повышенной температурой размягчения.

Общие закономерности окисления ТНО кислородом воздуха могут быть представлены следующей схемой:

Углеводороды → кислоты → оксикислоты → асфальтогеновые кислоты → смолы → асфальтены → карбены → карбоиды

и соединения ТНО

Приведенная последовательность отражает общее увеличение полярности, молекулярной массы и степени конденсации продуктов по мере углубления окисления. При этом отдельные стадии не являются строго последовательными, поскольку в реакционной системе одновременно протекают параллельные реакции окисления, деструкции, дегидрирования и конденсации.

При повышенной температуре асфальтогеновые кислоты способны превращаться в более высокомолекулярные асфальтеновые структуры с выделением CO_2. Значительная часть кислорода, фиксированного в окисленном продукте, входит в состав сложноэфирных групп, доля которых может достигать около 60 % от общего количества связанного кислорода. Остальная его часть распределяется между гидроксильными, карбоксильными и карбонильными функциональными группами.

По мере развития окислительных превращений содержание масляной фракции уменьшается, тогда как доля смолисто-асфальтеновых компонентов возрастает. Смолы занимают промежуточное положение между маслами и асфальтенами, поэтому одновременно образуются из менее полярных ароматических компонентов и расходуются на формирование более конденсированных структур. Вследствие этого их содержание на отдельных стадиях процесса может изменяться сравнительно слабо. Часть асфальтенов при этом образуется непосредственно из ароматических компонентов масляной фракции. При увеличении содержания асфальтенов до 35–40 % масс. возрастает интенсивность образования карбенов и карбоидов [17, 18, 28].

Для остатка гидрокрекинга гудрона направленность процесса определяется не только степенью окисления, но и исходным структурно-групповым состоянием сырья. ОПГГ уже содержит высокоароматизированные и частично конденсированные структуры, образовавшиеся при термогидрокрекинге. Поэтому дальнейшее воздействие кислорода сопровождается не простым увеличением

содержания кислородсодержащих групп, а одновременным развитием реакций структурирования, межмолекулярного взаимодействия и дополнительной конденсации асфальтеновой фазы.

В настоящей работе для переработки ОПГГ используется тонкопленочная вакуумная технология. Формирование тонкого слоя сырья на нагреваемой поверхности обеспечивает интенсивный тепломассообмен и сокращение времени пребывания материала в высокотемпературной зоне. Процесс проводят при температуре около 315–450 °C и остаточном давлении порядка 5–10 мм рт. ст. при непрерывном обновлении пленки. Дозированная подача воздуха обеспечивает поступление кислорода непосредственно к поверхности перерабатываемого слоя.

Такое сочетание условий позволяет одновременно реализовать несколько взаимосвязанных процессов. Вакуум интенсифицирует удаление образующихся низкомолекулярных компонентов, тонкий слой снижает температурные градиенты, а ограниченное время пребывания уменьшает вероятность глубокой неконтролируемой карбонизации. Введение воздуха обеспечивает окислительное структурирование остаточной фазы и достижение необходимой температуры размягчения продукта. При этом кислород участвует в формировании межмолекулярных связей между смолисто-асфальтеновыми структурами, что способствует увеличению степени их пространственной организации.

Окисление высокомолекулярных компонентов ОПГГ протекает преимущественно по радикально-цепному механизму. На начальной стадии кислород взаимодействует с наиболее реакционноспособными участками углеводородных молекул, прежде всего с бензильными и аллильными фрагментами, с образованием гидропероксидов:

$$\mathrm{R-CH_2-R' + O_2 \rightarrow R-CH(OO\bullet)-R' \rightarrow R-CHOOH-R'} \qquad (1.22)$$

Реакция (1.22) соответствует первичной стадии автоокисления углеводородных структур. Формирование гидропероксидов создает реакционноспособные промежуточные соединения, дальнейшее превращение которых определяет развитие окислительной цепи.

Образующиеся гидропероксиды характеризуются низкой термической устойчивостью и при температуре процесса разлагаются с формированием кислородсодержащих соединений, в том числе содержащих карбонильные группы:

$$R - CHOOH - R' \rightarrow R - C(=O) - R' + H_2O \quad (1.23)$$

Таким образом, превращение по реакции (1.23) обеспечивает накопление карбонильных структур и одновременно формирование новых радикальных центров, способных продолжать цепь окислительных превращений.

Параллельно происходит последовательное окисление алкильных заместителей ароматических структур с образованием карбонильных, а затем карбоксильных функциональных групп:

$$Ar - CH_2 - R + O_2 \rightarrow Ar - C(=O) - R + H_2O \rightarrow Ar - COOH \quad (1.24)$$

В соответствии с реакцией (1.24) окисление периферийных алкильных фрагментов повышает полярность высокомолекулярных компонентов. Накопление карбоксильных и карбонильных групп изменяет характер межмолекулярных взаимодействий в смолисто-асфальтеновой системе и создает предпосылки для последующих конденсационных превращений.

При дальнейшем развитии процесса кислородсодержащие продукты вступают в реакции межмолекулярной конденсации с образованием ангидридных и сложноэфирных связей:

$$2R - COOH \rightleftarrows R - CO - O - CO - R + H_2O \quad (1.25)$$

$$R - COOH + R' - OH \rightleftarrows R - COOR' + H_2O \quad (1.26)$$

Реакции (1.25) и (1.26) приводят к формированию кислородсодержащих мостиков между высокомолекулярными фрагментами. В результате увеличиваются эффективная молекулярная масса и степень пространственной связанности смолисто-асфальтеновой системы. Снижение подвижности структурных элементов проявляется в повышении температуры размягчения окисленного продукта.

В окислительные превращения вовлекаются и сероорганические компоненты ОПГГ. Сульфидные структуры последовательно переходят в сульфоксиды:

$$\mathrm{R-S-R'}+\frac{1}{2}\mathrm{O_2}\rightarrow \mathrm{R-S(O)-R'} \quad (1.27)$$

$$\mathrm{R-S(O)-R'}+\frac{1}{2}\mathrm{O_2}\rightarrow \mathrm{R-S(O)_2-R'} \quad (1.28)$$

Последовательность реакций (1.27) и (1.28) сопровождается увеличением степени окисления серы и полярности соответствующих структурных фрагментов. В совокупности с образованием других кислородсодержащих групп эти превращения изменяют характер межмолекулярных взаимодействий в высокомолекулярной части продукта.

Одновременно с реакциями (1.22)–(1.28) протекают дегидрирование алкильных заместителей, ароматизация циклических фрагментов и конденсация полиароматических структур. Следовательно, повышение температуры размягчения ОПГГ обусловлено не отдельной реакцией введения кислорода, а совокупным развитием окисления, дегидрирования, ароматизации и межмолекулярной конденсации.

По мере протекания этих процессов система смещается в область более высоких значений молекулярной массы и степени конденсации. Содержание относительно подвижных масляных компонентов уменьшается, доля смолисто-асфальтеновых структур возрастает, увеличивается концентрация полярных функциональных групп и формируются дополнительные межмолекулярные связи. При чрезмерной глубине превращений дальнейшая конденсация приводит к образованию карбенов, карбоидов и кокса. Поэтому технологический режим окисления должен обеспечивать требуемую степень структурирования продукта без перехода к глубокой карбонизации.

Применение тонкопленочной вакуумной переработки позволяет регулировать соотношение указанных направлений. Высокая удельная поверхность пленки обеспечивает интенсивный контакт с газовой фазой и теплопередающей поверхностью, тогда как малое время пребывания ограничивает развитие вторичных конденсационных реакций. Вакуум способствует непрерывному удалению низкомолекулярных продуктов, образующихся в ходе

деструктивных и окислительных превращений. В результате создаются условия для направленного увеличения степени структурированности остаточной фазы при ограничении неконтролируемого коксообразования.

Таким образом, окислительная переработка ОПГГ представляет собой совокупность взаимосвязанных радикально-цепных, окислительных и конденсационных превращений. Формирование продукта с повышенной температурой размягчения связано с увеличением доли смолисто-асфальтеновых компонентов, ароматичности и степени конденсации высокомолекулярной фазы, накоплением кислородсодержащих функциональных групп и образованием межмолекулярных связей. Проведение процесса в тонком слое под вакуумом позволяет регулировать глубину указанных превращений за счет интенсивного тепломассопереноса и ограниченного времени пребывания сырья в высокотемпературной зоне, снижая вероятность образования карбенов, карбоидов и кокса.

Рассмотренные закономерности показывают, что глубокая термогидрогенизационная переработка тяжелого углеводородного сырья сопровождается не только разрушением исходных высокомолекулярных компонентов, но и существенным изменением химического состава и коллоидно-дисперсного состояния остаточной фазы. При высокой конверсии асфальтенов непревращенная часть продукта обогащается ароматизированными и конденсированными структурами, а уменьшение содержания компонентов, обеспечивающих сольватную стабилизацию, повышает вероятность нарушения агрегативной устойчивости. В результате ОПГГ представляет собой сложную нефтяную дисперсную систему, свойства которой определяются взаимосвязью группового состава, молекулярной организации асфальтенов и растворяющей способности дисперсионной среды.

Сочетание в составе ОПГГ дистиллятных компонентов и высокоароматизированной остаточной фазы создает предпосылки для его дальнейшей комплексной переработки. Вакуумная тонкопленочная дистилляция позволяет выделить более низкомолекулярную часть и одновременно

сконцентрировать смолисто-асфальтеновые компоненты в остатке, последующее контролируемое окисление которого может обеспечить формирование продукта пекового типа с заданными характеристиками. В связи с этим научный интерес представляет установление взаимосвязи между составом и коллоидной стабильностью ОПГГ, закономерностями его вакуумного тонкопленочного разделения и структурно-химическими превращениями остаточной фазы при окислении, определяющими свойства получаемых продуктов.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

Объектами исследования являлись тяжелый нефтяной остаток – гудрон установки TAIFCOMBI АО «ТАИФ-НК», а также продукты, формирующиеся на последовательных стадиях переработки остаточного потока жидкофазного термогидрокрекинга: остаточный продукт гидрокрекинга после горячего сепаратора низкого давления перед подачей в секцию удаления отработанной угольной добавки (S–181), кубовый продукт вакуумной колонны К–201 после секции удаления отработанной угольной добавки (S–160) и кубовый продукт вакуумной колонны К–201 после смешения с разбавителями для получения товарного аналога мазута (S–161). Места формирования и технологическая взаимосвязь исследуемых потоков представлены на принципиальной схеме процесса TAIFCOMBI на рисунке 1.1.

Исследуемые потоки характеризуют последовательное изменение тяжелой нефтяной системы в ходе технологической переработки. Исходный гудрон позволяет установить характеристики сырья до термогидрогенизационного воздействия. Поток S–181 отражает состояние остаточного продукта непосредственно после жидкофазного термогидрокрекинга и содержит отработанную угольную добавку. Поток S–160 характеризует остаточную углеводородную систему после удаления основной части твердой фазы, а S–161 – продукт после введения разбавителей для получения товарного аналога мазута.

Выбор указанных объектов позволяет проследить влияние отдельных технологических стадий на физико-химические свойства, структурно-групповой состав и агрегативную устойчивость остаточных продуктов. В соответствии с рассмотренными в разделе 1.3 закономерностями состояние тяжелых нефтяных дисперсных систем определяется соотношением асфальтенов, смол, ароматических и насыщенных углеводородов, а также присутствием высококонденсированных нерастворимых компонентов. Поэтому последовательное сопоставление гудрона, S–181, S–160 и S–161 необходимо для

установления изменений коллоидно-дисперсного состояния системы, происходящих при термогидрокрекинге и последующей подготовке остаточного продукта.

Исследуемые потоки связаны единым материальным балансом процесса TAIFCOMBI. Его анализ позволяет оценить долю остаточного продукта относительно исходного сырья и основных целевых продуктов процесса. Усредненный материальный баланс установки приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Усредненный материальный баланс установки TAIFCOMBI

Наименование компонентов	Приход			Наименование компонентов	Расход		
	т/ч	% масс.	% масс. на сырье		т/ч	% масс.	% масс. на сырье
Гудрон	225	95	100,0	Топливный газ	17	7	7,6
Водород	10	4	4,4	Пропановая фр-ия	13	5	5,8
Угольная добавка	2	1	0,9	Бутановая фр-ия	12	5	5,3
				Нафта	50	21	22,2
				Дизельное топливо	116	49	51,6
				ОПГГ	19	8	8,4
				Кокс пековый	4	2	1,8
				Гранулированная сера	6	3	2,7
Итого	237	100	105,3	Итого	237	100	105,3

Как следует из таблицы 2.1, при переработке 225 т/ч гудрона образуется около 19 т/ч ОПГГ, что соответствует 8,4 % масс. в расчете на исходное сырье. Несмотря на сравнительно небольшую долю в материальном балансе, в данном потоке концентрируются высокомолекулярные ароматические и смолисто-асфальтеновые компоненты, карбены, карбоиды и механические примеси. Особенности состава ОПГГ определяют сложность его дальнейшей переработки и одновременно создают предпосылки для рассмотрения данного потока в качестве вторичного углеводородного сырья.

Существенные изменения состава остаточной системы по мере прохождения технологических стадий должны проявляться в ее физико-химических характеристиках. Для их оценки исследуемые потоки сопоставляли по плотности, коксуемости и фракционному составу. Полученные характеристики гудрона и остаточных продуктов гидрокрекинга приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Физико-химические характеристики гудрона и остаточных продуктов гидрокрекинга процесса TAIFCOMBI АО «ТАИФ-НК»

Показатели	Гудрон	S–181	S–160	S–161
Плотность при 20 °С, кг/м^3	1 015	1 108,2	1 064,4	1 065,2
Коксуемость, % масс.	17,0	33,3	32,5	23,1
Фракционный состав, °С:				
н.к.	423	257	280	169
5 %	497	322	398	312
10 %	522	368	417	346
20 %	–	403	443	392
30 %	549	439	464	431
40 %	–	469	481	457
50 %	557	494	500	481

Данные таблицы 2.2 показывают существенное изменение физико-химических характеристик остаточных продуктов относительно исходного гудрона. Наиболее высокая плотность установлена для потока S–181 – 1 108,2 кг/м^3, что на 93,2 кг/м^3 превышает значение для исходного гудрона. Одновременно коксуемость возрастает с 17,0 до 33,3 % масс. Такое изменение характеристик согласуется с концентрированием в остаточном потоке тяжелых полициклических и смолисто-асфальтеновых компонентов, а также присутствием механических примесей, содержание которых в S–181 составляет 9,12 % масс. и включает отработанную угольную добавку, карбены и карбоиды.

После удаления отработанной угольной добавки содержание механических примесей в потоке S–160 снижается до 0,47 % масс. При этом коксуемость сохраняется на уровне 32,5 % масс., а плотность составляет 1 064,4 кг/м^3. Сохранение высокой коксуемости после удаления основной части механических примесей свидетельствует о значительном вкладе собственной высокомолекулярной углеводородной части S–160, представленной преимущественно ароматическими и смолисто-асфальтеновыми компонентами. Для потока S–161 после смешения с разбавителями коксуемость уменьшается до 23,1 % масс., а плотность составляет 1 065,2 кг/м^3.

Фракционный состав, также представленный в таблице 2.2, показывает существенное отличие продуктов гидрокрекинга от исходного гудрона. Для гудрона температура начала кипения составляет 423 °C, а температура отгона 5 % – 497 °C. В потоках S–160 и S–161 около 50 % компонентов выкипает соответственно до 500 и 481 °C, что указывает на присутствие значительной доли дистиллятных фракций в составе остаточных продуктов. Сочетание дистиллятной части с высококипящими смолисто-асфальтеновыми компонентами определяет необходимость дальнейшего исследования их структурно-группового состава, коллоидной стабильности и возможности разделения ОПГГ на продукты различного функционального назначения.

2.2 Методы анализа

SARA-анализ. Групповой углеводородный состав исследуемых нефтепродуктов определяли методом тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием (TLC-FID) на анализаторе Iatroscan MK-6S в соответствии с методикой IP 469/01–2006. Метод основан на разделении компонентов исследуемого образца на насыщенные углеводороды, ароматические соединения, смолы и асфальтены с последующим определением их массового содержания [62]. Для потоков S–181, S–160 и S–161 дополнительно определяли содержание компонентов, нерастворимых в толуоле (карбены, карбоиды и пековый

кокс), что позволяло оценить степень образования продуктов уплотнения в процессе суспензионного гидрокрекинга.

Определение индекса коллоидной нестабильности. Коллоидную стабильность остаточных продуктов оценивали по индексу коллоидной нестабильности (Colloidal Instability Index, CII), предложенному С. Асоманингом и А.П. Уоткинсоном для оценки склонности нефтяных остатков к образованию осадка [63, 64]. Индекс рассчитывали по результатам SARA-анализа как соотношение суммы насыщенных углеводородов и асфальтенов к сумме ароматических углеводородов и смол. Значение CII использовали для сравнительной оценки агрегативной устойчивости исследуемых НДС.

Инфракрасная спектроскопия. Структурно-групповой состав исследуемых образцов изучали методом инфракрасной спектроскопии в диапазоне волновых чисел 4000–400 $см^{-1}$. Идентификацию функциональных групп осуществляли по характеристическим полосам поглощения с использованием литературных данных эталонных спектров. На основании интенсивности полос поглощения рассчитывали спектральные коэффициенты, характеризующие ароматичность, алифатичность, окисленность и степень замещения ароматических структур.

Определение гранулометрического состава. Размер частиц дисперсной фазы определяли методом лазерной дифракции на анализаторе HORIBA LA-960A2 в соответствии с ISO 13320–1:1999. Распределение частиц рассчитывали по угловому распределению интенсивности рассеянного лазерного излучения [65].

Определение содержания асфальтенов. Содержание асфальтенов, нерастворимых в н-гептане, определяли в соответствии с методикой ASTM D6560. Метод основан на осаждении асфальтенов н-гептаном с последующим отделением, очисткой от восковых компонентов, растворением в толуоле и гравиметрическим определением их содержания [66].

Определение температуры размягчения. Температуру размягчения битумных материалов определяли методом «Кольцо и шар» в соответствии с ГОСТ 11506–73. Для пекоподобных продуктов использовали метод Меттлера на автоматическом анализаторе DP70, позволяющий определять температуру

размягчения по моменту прохождения расплавленным образцом заданного расстояния [67, 68].

Определение коксуемости. Коксуемость исследуемых продуктов определяли методом Конрадсона в соответствии с ГОСТ 19932–99. Метод основан на определении массы коксового остатка, образующегося после термического разложения образца в стандартных условиях [69].

Определение выхода летучих веществ. Выход летучих веществ определяли путем нагревания навески исследуемого образца до температуры 850±20 °С в закрытом тигле с последующим определением потери массы в соответствии с требованиями нормативной документации [70].

Определение зольности. Зольность исследуемых продуктов определяли методом полного озоления при температуре 775 °С согласно ASTM D482. Метод основан на определении массы минерального остатка после полного выгорания органической части образца [71].

Определение соотношения конверсии асфальтенов и гудрона. Для оценки эффективности превращения высокомолекулярных компонентов при суспензионном гидрокрекинге использовали разработанную методику определения отношения конверсии асфальтенов к конверсии гудрона. Расчет выполняли на основании данных фракционного состава, содержания асфальтенов и материального баланса установки TAIFCOMBI. Полученный коэффициент использовали в качестве критерия риска образования продуктов уплотнения и отложений в оборудовании.

3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ ОСТАТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ГИДРОКРЕКИНГА ГУДРОНА

3.1 Исследование состава и коллоидной устойчивости гудрона и остаточных продуктов суспензионного гидрокрекинга

Групповой состав исходного гудрона и остаточных продуктов суспензионного гидрокрекинга S–181, S–160 и S–161 определяли методом SARA-анализа, описанным в разделе 2.2. Выбор метода обусловлен рассмотренной в литературном обзоре взаимосвязью между соотношением насыщенных и ароматических углеводородов, смол и асфальтенов и коллоидной устойчивостью тяжелых нефтяных систем. По полученным данным рассчитаны индекс коллоидной нестабильности CII и соотношение ароматических и насыщенных углеводородов. Результаты представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Состав и оценка коллоидной нестабильности исходного гудрона и остаточных продуктов суспензионного гидрокрекинга

Состав	Гудрон	S–181	S–160	S–161
Содержание, % масс.:				
- насыщенные углеводороды	13,80	24,16	32,03	28,70
- ароматические углеводороды	42,40	26,60	29,24	32,87
- смолы	36,10	24,30	20,98	18,03
- асфальтены	7,40	14,56	16,57	16,78
- карбены	0,40	1,25	0,27	1,48
- карбоиды	0,00	0,01	0,44	0,05
- мех. примеси	0,00	9,12	0,47	2,09
CII	0,27	0,76	0,97	0,90
Ароматические / Насыщенные УВ	3,07	1,10	0,91	1,15

Примечание: CII – индекс коллоидной нестабильности (НУ+А)/(АУ+С).

Данные таблицы 3.1 показывают, что суспензионный гидрокрекинг сопровождается существенным перераспределением компонентов нефтяной дисперсной системы. В потоке S–181 содержание ароматических углеводородов уменьшается с 42,40 до 26,60 % масс., а смол – с 36,10 до 24,30 % масс. Одновременно доля асфальтенов возрастает с 7,40 до 14,56 % масс., карбенов – с 0,40 до 1,25 % масс. Содержание механических примесей достигает 9,12 % масс., что связано преимущественно с присутствием отработанной угольной добавки и нерастворимых продуктов уплотнения [72, 73].

После удаления основной части твердой фазы дальнейшее изменение группового состава сохраняет ту же направленность. Как видно из таблицы 3.1, содержание асфальтенов в потоках S–160 и S–161 достигает соответственно 16,57 и 16,78 % масс., тогда как доля смол снижается до 20,98 и 18,03 % масс. Таким образом, по мере прохождения технологической цепочки остаточная система обогащается асфальтенами при одновременном уменьшении содержания компонентов, обеспечивающих их стабилизацию в дисперсионной среде.

Количественно изменение устойчивости системы характеризуется индексом коллоидной нестабильности CII. Согласно рассмотренному в литературном обзоре подходу [63, 64], при $CII \leq 0{,}70$ асфальтены находятся в устойчивом состоянии, интервал 0,70–0,90 соответствует переходной области, тогда как при $CII \geq 0{,}90$ возрастает вероятность их агрегации. Для исходного гудрона значение CII составляет 0,27, что соответствует устойчивой нефтяной дисперсной системе. После термогидрокрекинга показатель увеличивается до 0,76 для S–181 и достигает 0,97 и 0,90 для потоков S–160 и S–161 соответственно. Представленные в таблице 3.1 значения количественно подтверждают смещение коллоидного состояния остаточных продуктов в область пониженной агрегативной устойчивости.

Изменение CII сопровождается существенным снижением отношения ароматических углеводородов к насыщенным. Для исходного гудрона данный показатель составляет 3,07, тогда как для S–181, S–160 и S–161 – соответственно 1,10, 0,91 и 1,15. Уменьшение доли ароматических компонентов относительно насыщенных снижает растворяющую способность дисперсионной среды по

отношению к асфальтенам. Одновременно сокращение содержания смол ослабляет сольватный слой асфальтеновых ассоциатов. Такая направленность изменений соответствует рассмотренным в литературном обзоре представлениям физико-химической механики нефтяных дисперсных систем [17] и объясняет рост CII при переходе от исходного гудрона к продуктам его глубокого превращения.

Однако SARA-анализ характеризует преимущественно количественное соотношение групповых компонентов и не позволяет установить, насколько структурно-групповые характеристики выделенных асфальтенов соответствуют составу окружающей их дисперсионной среды. Для уточнения причин снижения агрегативной устойчивости методом ИК-спектроскопии исследовали исходный гудрон, потоки S–181, S–160 и S–161, а также выделенные из них асфальтены. Выбор метода связан с установленной в литературном обзоре зависимостью устойчивости асфальтеновых ассоциатов от степени ароматичности, характера периферийных заместителей и содержания гетероатомных функциональных групп. Характерный ИК-спектр остаточного продукта S–161 представлен на рисунке 3.1.

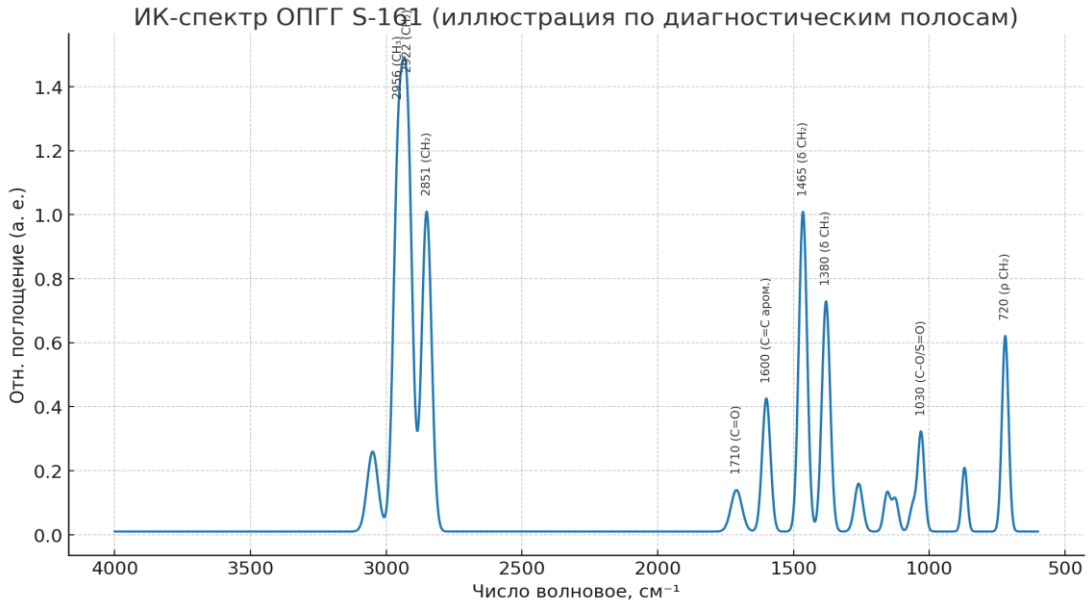


Рисунок 3.1 – ИК-спектр ОПГГ S–161

Как видно из рисунка 3.1, ИК-спектр S–161 содержит полосы поглощения, соответствующие основным структурным фрагментам тяжелых нефтяных компонентов. Для количественного сопоставления исследуемых потоков и

выделенных из них асфальтенов по интенсивности характерных полос рассчитаны спектральные показатели ароматичности, окисленности, разветвленности, парафинистости и осерненности. Дополнительно определены отношения соответствующих показателей для исходного потока и выделенных из него асфальтенов, характеризующие степень структурного соответствия асфальтеновой фазы дисперсионной среде. Коэффициент сродства рассчитан относительно потока в целом. Доля асфальтенов в исследованных потоках не превышает 17 % масс. (таблица 3.1), поэтому ИК-характеристики потока определяются в основном мальтеновой частью, то есть дисперсионной средой. Результаты расчетов приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – ИК-спектральные характеристики асфальтенов и остаточных продуктов суспензионного гидрокрекинга гудрона

Объект исследования	Спектральные показатели				
	Аромат. C_1	Окисл. C_2	Разветвл. C_3	Параф. C_4	Осерн. C_5
Гудрон	0,54	0,05	0,67	5,19	0,17
- асфальтены	1,10	0,60	0,91	2,13	0,67
- гудрон / асфальтены	0,50	0,08	0,73	2,43	0,25
S–160	0,53	0,03	0,64	4,38	0,12
- асфальтены	0,41	0,04	0,61	5,42	0,13
- S–160 / асфальтены	1,29	0,75	1,05	0,81	0,92
S–161	0,68	0,13	0,72	3,20	0,31
- асфальтены	0,98	0,44	0,85	2,28	0,59
- S–161 / асфальтены	0,69	0,30	0,85	1,40	0,53
S–181	0,85	0,19	0,66	2,72	0,25
- асфальтены	1,09	0,69	0,93	1,97	0,70
- S–181 / асфальтены	0,78	0,28	0,71	1,38	0,36

Примечание: Спектральные показатели – ароматичность (D_{1600}/D_{720}), окисленность (D_{1710}/D_{1465}), разветвленность (D_{1380}/D_{1465}), парафинистость ($(D_{720}+D_{1380})/D_{1600}$), осерненность ($D_{1030}/D_{1465}$).

Как следует из таблицы 3.2, структурно-групповые характеристики асфальтенов и соответствующих им нефтяных систем существенно различаются. Для исходного гудрона показатель ароматичности составляет 0,54, тогда как для выделенных из него асфальтенов – 1,10. При этом высокое содержание ароматических углеводородов и смол в исходном гудроне обеспечивает достаточную растворяющую и пептизирующую способность дисперсионной среды, что согласуется с низким значением CII, приведенным в таблице 3.1.

После термогидрокрекинга характер соотношения структурных характеристик асфальтенов и дисперсионной среды изменяется. Для S–181 показатель ароматичности потока составляет 0,85 при значении 1,09 для выделенных асфальтенов. В потоках S–160 и S–161 различие становится более выраженным: отношение показателей ароматичности потока и асфальтенов составляет соответственно 1,29 и 0,69. Одновременно изменяются показатели парафинистости, разветвленности и осерненности, что свидетельствует о структурной перестройке как асфальтеновой фазы, так и окружающей ее углеводородной среды в ходе термогидрогенизационных превращений.

Сопоставление данных таблиц 3.1 и 3.2 показывает, что снижение коллоидной устойчивости остаточных продуктов связано не только с увеличением содержания асфальтенов, но и с изменением их структурного соответствия дисперсионной среде. При переходе от исходного гудрона к S–160 и S–161 содержание смол и ароматических углеводородов уменьшается, тогда как CII достигает 0,90–0,97. В этих условиях изменение соотношения ароматичности асфальтеновой фазы и окружающей среды отражает нарушение сформировавшегося в исходном сырье баланса между дисперсной фазой и компонентами, обеспечивающими ее стабилизацию.

Полученные результаты указывают на возможность регулирования коллоидной устойчивости потоков S–160 и S–161 путем изменения состава дисперсионной среды. В качестве потенциальных компонентов для компаундирования могут рассматриваться технические фракции с повышенным содержанием би- и трициклических ароматических углеводородов, способные

увеличить растворяющую способность среды по отношению к асфальтеновым компонентам.

Для дополнительной характеристики дисперсной фазы определяли размер асфальтеновых образований методом лазерной дифракции. Необходимость такого исследования обусловлена тем, что SARA-анализ характеризует групповой состав, а ИК-спектроскопия – структурно-групповые особенности компонентов, однако указанные методы непосредственно не отражают размерный уровень организации асфальтеновой фазы. В соответствии с рассмотренными в литературном обзоре представлениями асфальтены способны последовательно формировать молекулярные ассоциаты, агрегаты и более крупные флокулы, причем наблюдаемый размер существенно зависит от состава дисперсионной среды и условий подготовки образца.

Предварительные исследования показали выраженное влияние среды диспергирования на регистрируемый размер частиц. При условиях, способствующих сохранению асфальтеновых флокул, средний размер частиц находился в диапазоне 13,27–70,76 мкм. Данные значения характеризуют не индивидуальные асфальтеновые агрегаты, а более крупные рыхлые образования, сформировавшиеся при выделении асфальтенов и сохраняющиеся в среде с недостаточной растворяющей способностью.

Для получения воспроизводимой дисперсии использовали этиловый спирт с добавлением небольшого количества толуола. При выбранных условиях характерный размер регистрируемых асфальтеновых образований составлял около 80 нм. Таким образом, микрометровый и нанометровый диапазоны относятся к различным уровням организации асфальтеновой фазы: первый характеризует флокулированные образования, второй – более мелкие агрегаты, формирующие их структуру. Поскольку размер асфальтеновых образований зависит от способа выделения и состава дисперсионной среды, полученные значения использовали прежде всего для сравнительной оценки исследуемых образцов при одинаковых условиях подготовки.

Для комплексного сопоставления результатов определения группового состава, структурно-групповых характеристик и размерного состояния асфальтеновой фазы данные SARA-анализа, ИК-спектроскопии и лазерной дифракции объединены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Параметры, характеризующие агрегативную устойчивость и коллоидную стабильность гудрона и остаточных продуктов процесса TAIFCOMBI

Параметр	Исходный гудрон	S–181	S–160	S–161
CII (SARA-анализ)	0,27	0,76	0,97	0,90
Ароматические / Насыщенные (SARA-анализ)	3,07	1,10	0,91	1,15
CAB/ (Насыщенные + Ароматические) (SARA-анализ)	0,77	0,77	0,61	0,57
Характерный размер агрегатов, нм	79	82	82	80
Коэффициент сродства асфальтенов к потоку остаточного продукта по коэффициенту ароматичности C_1 (ИКС)	0,50	0,78	1,29	0,69

Сопоставление показателей таблицы 3.3 подтверждает, что переход от исходного гудрона к остаточным продуктам гидрокрекинга сопровождается выраженным изменением химических факторов коллоидной устойчивости при сравнительно небольшом различии характерного размера асфальтеновых агрегатов в выбранной дисперсионной среде. Значение CII возрастает с 0,27 до 0,76–0,97, отношение ароматических углеводородов к насыщенным уменьшается с 3,07 до 0,91–1,15, тогда как характерный размер агрегатов сохраняется в узком диапазоне 79–82 нм. Следовательно, снижение устойчивости промышленных потоков нельзя непосредственно связывать только с увеличением размера асфальтеновых

образований. Определяющее значение имеет изменение состава исходной нефтяной дисперсионной среды и условий стабилизации асфальтеновой фазы.

Для установления влияния глубины превращения гудрона на размерное состояние асфальтенов дополнительно исследованы образцы, соответствующие различной степени конверсии сырья. Полученная зависимость характерного размера асфальтеновых агрегатов от степени конверсии представлена на рисунке 3.2.

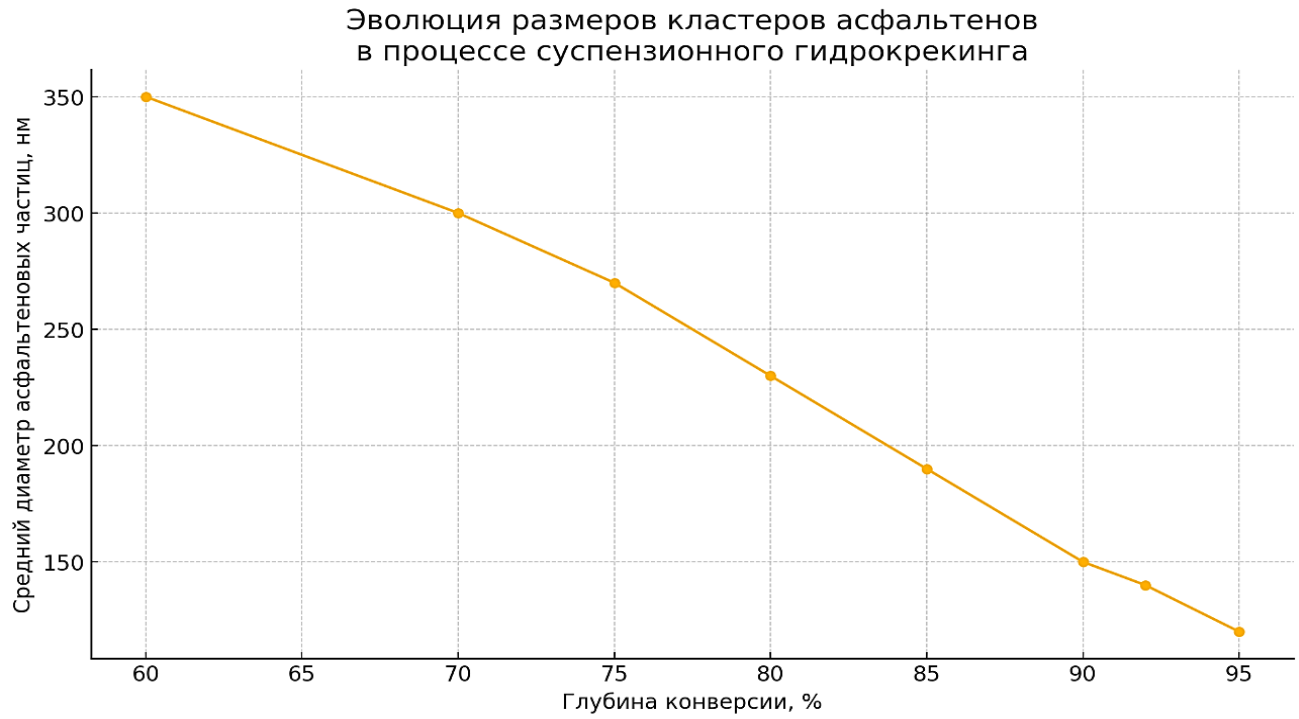


Рисунок 3.2 – Снижение характерного размера асфальтеновых агрегатов при увеличении степени конверсии

Как видно из рисунка 3.2, увеличение степени конверсии гудрона с 60 до 95 % сопровождается уменьшением характерного размера асфальтеновых агрегатов приблизительно с 350 до 120 нм. Значения на рисунке 3.2 и в таблице 3.3 получены для различных выборок образцов: зависимость на рисунке характеризует продукты, сформированные при различной степени конверсии гудрона, тогда как таблица 3.3 содержит результаты исследования четырех промышленных потоков одного периода отбора.

Уменьшение характерного размера агрегатов с ростом конверсии не сопровождается повышением коллоидной устойчивости остаточного продукта. Напротив, данные SARA-анализа показывают увеличение CII и снижение доли компонентов, способных стабилизировать асфальтеновую фазу. Это указывает на то, что размер выделенных и диспергированных асфальтеновых агрегатов не является самостоятельным критерием устойчивости исходной нефтяной системы. По мере углубления превращения изменяются химическая природа асфальтенов и состав дисперсионной среды, вследствие чего возрастает вероятность их вторичной ассоциации и последующего формирования более крупных надмолекулярных образований.

Таким образом, совместное применение SARA-анализа, ИК-спектроскопии и исследования размерного состояния асфальтеновой фазы позволило установить взаимосвязь между глубиной превращения тяжелого сырья и коллоидно-дисперсным состоянием остаточных продуктов процесса TAIFCOMBI. Снижение агрегативной устойчивости обусловлено прежде всего увеличением содержания асфальтенов при одновременном уменьшении доли смол и ароматических компонентов дисперсионной среды и изменении структурно-групповых характеристик высокомолекулярной фазы. Полученные результаты подтверждают, что прогнозирование стабильности ОПГГ требует комплексной оценки состава и структурного состояния обеих составляющих нефтяной дисперсной системы, поскольку отдельный показатель не отражает всей совокупности факторов, определяющих склонность асфальтенов к агрегации.

3.2 Исследование и выбор способа переработки остаточных продуктов гидрокрекинга гудрона в востребованную продукцию

Внедрение комплекса глубокой переработки тяжелых остатков на АО «ТАИФ-НК» позволило существенно увеличить глубину переработки нефти и выход светлых нефтепродуктов. По итогам февраля 2024 г. глубина переработки достигла 93,7 %, что соответствует уровню современных нефтеперерабатывающих

комплексов [74]. Динамика глубины переработки нефти и выхода светлых нефтепродуктов представлена на рисунке 3.3.



а б

Рисунок 3.3 – Динамика показателей АО «ТАИФ-НК» по глубине переработки (а) и выходу светлых нефтепродуктов (б)

Представленные на рисунке 3.3 данные демонстрируют повышение эффективности использования нефтяного сырья после ввода КГПТО. Вместе с тем углубление переработки сопровождается образованием остаточного продукта суспензионного гидрокрекинга, выход которого составляет менее 10 % от массы перерабатываемого гудрона. Несмотря на относительно небольшое количество данного потока, возможность его дальнейшего использования оказывает существенное влияние на эффективность всей технологической схемы.

Исследования, приведенные в разделе 3.1, показали, что в процессе термогидрогенизационного превращения гудрона изменяется соотношение компонентов нефтяной дисперсной системы. Концентрирование асфальтенов и продуктов их уплотнения при одновременном изменении состава дисперсионной среды сопровождается снижением коллоидной устойчивости ОПГГ.

В связи с этим дальнейшие исследования были направлены на поиск технологического решения, обеспечивающего переработку ОПГГ с получением востребованной продукции без снижения достигнутой глубины переработки нефти. Рассматривались производство топочного мазута и битумной продукции, механическое разделение фильтрацией и декантированием, замедленное коксование, экстракция ароматическим растворителем и вакуумное концентрирование [75, 76].

3.2.1 Производство топочного мазута

Использование ОПГГ в качестве компонента топочного мазута представляет наиболее простое технологическое решение, поскольку позволяет задействовать существующую инфраструктуру предприятия без строительства дополнительной установки [77, 78]. Возможность реализации данного направления оценивали путем компаундирования ОПГГ с легким газойлем каталитического крекинга и вакуумным газойлем. Усредненный материальный баланс процесса и показатели качества полученного продукта представлены в таблицах 3.4 и 3.5.

Таблица 3.4 – Усредненный материальный баланс производства мазута по ГОСТ 10585–2013 из ОПГГ (S–161)

Наименование компонентов	Приход		Наименование компонентов	Расход	
	т/ч	% масс.		т/ч	% масс.
ОПГГ	19	51,35	Мазут	37	100,0
ЛКГ	10	27,03	**После 3 суток хранения:**		
ВГО	8	21,62	Мазут	32	**86,49**
			Осадок	5	13,51
			Итого	37	100
			После 7 суток хранения:		
			Мазут	28	**75,68**
			Осадок	9	24,32
Итого	37	100,0	Итого	37	100,00

Из данных таблицы 3.4 следует, что для получения 37 т/ч мазута на 19 т/ч ОПГГ требуется 18 т/ч разбавляющих компонентов, то есть их содержание в сырьевой смеси приближается к 50 % масс. При этом хранение полученного продукта сопровождается интенсивным осадкообразованием: через 3 суток количество осадка составляет 13,51 % масс., а через 7 суток увеличивается до 24,32 % масс.

Соответствие получаемого мазута нормативным требованиям оценивали по основным показателям качества, приведенным в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Усредненные качественные показатели мазута по ГОСТ 10585–2013, произведенного из ОПГГ (S–161)

Наименование показателя	Норма	Факт
Вязкость условная при 100 °С, град. ВУ	6,8	5
Зольность, %, не более	0,14	0,0099
Массовая доля мех. примесей, % масс., не более	1	0,95
Массовая доля серы, % масс., не более	3,5	2,015
Теплота сгорания (низшая), кДж/кг, не менее	39 900	40 480
Температура застывания, не выше, °С	25	–17

Как видно из таблицы 3.5, непосредственно после приготовления композиция соответствует установленным требованиям по вязкости, зольности, содержанию механических примесей и серы, теплоте сгорания и температуре застывания. Таким образом, ограничение данного направления связано не с исходным качеством получаемого мазута, а с его последующей агрегативной неустойчивостью.

Введение разбавляющих компонентов снижает вязкость продукта, однако не устраняет его агрегативную неустойчивость. Как показано в разделе 1.3, устойчивость тяжелых нефтяных систем определяется состоянием асфальтеновых ассоциатов и свойствами их сольватной оболочки, зависящими от состава дисперсионной среды (рисунки 1.2–1.5). Поэтому при хранении полученного

мазута продолжается агрегация асфальтенов с образованием осадка, количество которого достигает 24,32 % масс. Это приводит к загрязнению резервуаров и трубопроводов, росту гидравлического сопротивления и необходимости внеплановой очистки оборудования [79]. Характер образующихся отложений представлен на рисунке 3.4.



а б

Рисунок 3.4 – Образование асфальтеновых отложений в трубопроводах (а) и резервуарах (б) при транспортировании мазута с добавлением ОПГ

Представленное на рисунке 3.4 состояние внутренней поверхности трубопроводов подтверждает, что разбавление ОПГ не обеспечивает стабилизацию нефтяной дисперсной системы. Аналогичные ограничения для получения топочного мазута из остатков гидрокрекинга отмечены специалистами «Лукойл Нефтохим Бургас» [80].

Дополнительным ограничением является необходимость возврата значительного количества более ценных нефтяных фракций в состав топочного мазута. При исследованном материальном балансе это приводит к снижению выхода светлых нефтепродуктов примерно на 2 %. Поэтому производство топочного мазута не обеспечивает рациональной переработки ОПГ ни с технологической, ни с экономической точки зрения.

3.2.2 Производство битумной продукции

Следующим направлением переработки ОПГГ являлось его использование в качестве компонента сырья для производства дорожных битумов. В отличие от простого разбавления, окисление обеспечивает химическое преобразование высокомолекулярных компонентов сырья. Согласно закономерностям, рассмотренным в разделе 1.6, окисление тяжелых нефтяных остатков сопровождается увеличением содержания смолисто-асфальтеновых веществ, развитием реакций конденсации и структурирования высокомолекулярной фазы, что приводит к повышению температуры размягчения продукта [81].

Вместе с тем повышенное содержание асфальтенов и продуктов их уплотнения в ОПГГ создает предпосылки для ускоренного протекания реакций поликонденсации. Поэтому на первом этапе определяли допустимую долю ОПГГ в сырьевой смеси и оценивали влияние его содержания на скорость окисления.

При вовлечении ОПГГ не более 20 % масс. процесс протекал без интенсивного образования коксовых отложений, а растворимость полученных битумов в толуоле составляла не менее 99,4 % [82]. Влияние содержания ОПГГ и температуры процесса на скорость изменения температуры размягчения представлено на рисунке 3.5.

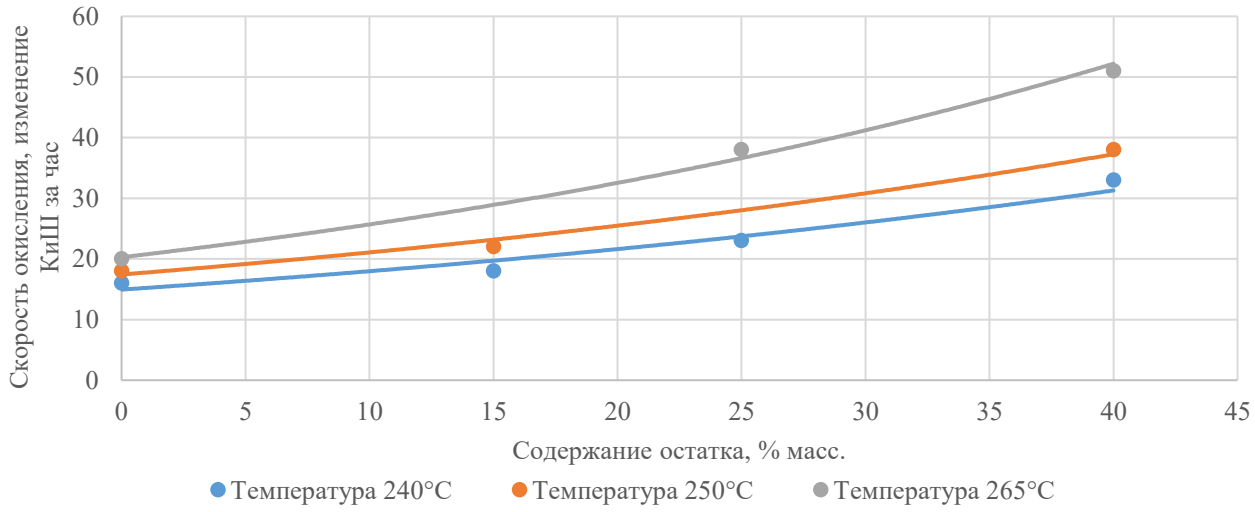


Рисунок 3.5 – Влияние содержания остаточного продукта процесса комбинированного термо- и гидрокрекинга гудрона на скорость окисления сырьевой смеси

Как видно из рисунка 3.5, с увеличением содержания ОПГГ скорость изменения температуры размягчения нелинейно возрастает, причем повышение температуры усиливает данный эффект. При содержании ОПГГ 50 % масс. и более интенсификация термоокислительных превращений сопровождается образованием коксовых отложений на стенках реактора.

Полученные закономерности учитывали при подборе рецептур и технологических режимов на пилотной установке окисления кислородом воздуха «BITUROX», технологическая схема которой представлена на рисунке 3.6.

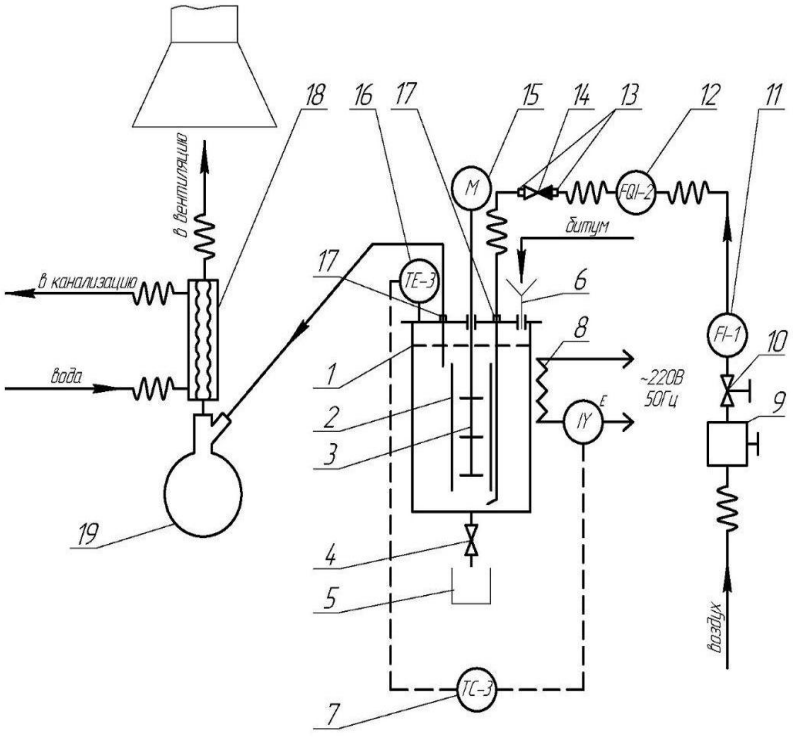


Рисунок 3.6 – Технологическая схема пилотной установки окисления кислородом воздуха «BITUROX»

1 – термоизолированный реактор с электрообогревом; 2 – внутренний стакан с 2 тарелками; 3 – трехлопастная мешалка; 4 – кран шаровый латунный; 5 – емкость для отбора проб; 6 – воронка металлическая; 7 – измеритель-регулятор температуры; 8 – элемент нагревательный гибкий ленточный; 9 – редуктор давления с фильтром и манометром; 10 – вентиль трассовый точной регулировки; 11 – ротаметр; 12 – счетчик газовый барабанного типа; 13 – соединение разъемное для рукавов; 14 – клапан обратный поворотный; 15 – устройство перешивающее; 16 – преобразователь термоэлектрический; 17 – соединение ввертное; 18 – холодильник шариковый стеклянный; 19 – колба плоскодонная объемом 1 л.

Конструкция установки, приведенная на рисунке 3.6, обеспечивает регулируемую подачу воздуха, поддержание температуры реакционной массы и ее перемешивание, что позволило исследовать влияние состава сырья и режима окисления на характеристики конечного продукта.

По результатам лабораторного и пилотного этапов были определены составы сырьевых смесей и технологические режимы окисления, обеспечивающие получение дорожных битумов с вовлечением ОПГГ. Для подтверждения возможности промышленной реализации разработанных решений на установке «BITUROX» АО «ТАИФ-НК» проведен опытно-промышленный пробег, в ходе которого произведено 1845 т дорожных битумов и полимерно-битумных вяжущих.

В ходе промышленной апробации последовательно оценивали возможность увеличения доли ОПГГ в сырьевой смеси от 15 до 40 % масс. На первом этапе исследовали состав с 15 % масс. ОПГГ без введения вакуумного газойля (ВГО), после чего при неизменном содержании ОПГГ оценивали возможность корректировки свойств вяжущего введением 15 % масс. ВГО и изменением доли гудрона, используемого для разбавления переокисленного битума. Далее содержание ОПГГ последовательно увеличивали до 20 и 25 % масс. с варьированием степени разбавления, а для состава с 25 % масс. ОПГГ дополнительно исследовали влияние введения 5 % масс. ВГО. На завершающем этапе долю ОПГГ увеличивали до 40 % масс. Таким образом, последовательность пробегов позволила оценить как влияние содержания ОПГГ, так и возможность компенсации возникающих отклонений изменением компонентного состава.

Промышленные пробеги подтвердили возможность вовлечения ОПГГ в производство дорожных битумов, однако не позволили определить состав, соответствующий совокупности нормируемых показателей. Корректировка компонентного состава регулировала исходные свойства битума, но не устраняла отклонения после старения. Наиболее существенные отклонения связаны с изменением температуры размягчения после старения, при большинстве составов превышавшим нормативное значение. Результаты представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Результаты работы пилотного пробега на промышленной установке «BITUROX» НПЗ АО «ТАИФ-НК»

Состав сырьевой смеси			Гудрон на разбавление с переокисл. битумом, %	Показатели качества компаундированного битума					
Гудрон, % масс.	ОППГ, % масс.	ВГО, % масс.		КиШ, °С	Глубина проникания иглы, 0,1 мм, при 25 °С	Растяжи-мость при 0 °С, см	Температура хрупкости, °С	Изменение КиШ после старения, °С	Изменение массы после старения, %
Требования ГОСТ 33133 на БНД 70/100				>47	70−100	>3,7	<–18	**<7**	<0,6
85	15	0	40	48,3	77	4,5	–19	**11,3**	0,5
70	15	15	35	48	96	4,5	–19	**8,5**	0,6
70	15	15	37	48,2	82	4	–22	**10,2**	0,6
80	20	0	40	48,5	70	**3,1**	–18	**10,5**	**0,85**
80	20	0	42	48,4	85	**3,5**	**–17**	7	**0,8**
75	25	0	43	47,2	82	4,3	–19	**9,3**	0,5
75	25	0	47	48,5	73	3,8	–19	**9,6**	**0,67**
70	25	5	35	47,6	83	4,4	–21	**10,1**	0,6
60	40	0	43	47,7	78	4,1	–19	**9,3**	0,3
60	40	0	44	48,3	76	3,9	–19	**10,8**	0,5

Данные таблицы 3.6 показывают, что при введении 15 % масс. ОПГГ без ВГО битум соответствует требованиям по основным исходным показателям, однако изменение температуры размягчения после старения составляет 11,3 °С при нормативном значении менее 7 °С. Введение 15 % масс. ВГО снижает данный показатель до 8,5–10,2 °С, но не обеспечивает соответствия требованиям.

При увеличении содержания ОПГГ до 20 % масс. изменение степени разбавления также не позволяет обеспечить соответствие совокупности нормируемых показателей. Увеличение доли гудрона на разбавление с 40 до 42 % снижает изменение температуры размягчения после старения с 10,5 до 7,0 °С, однако сохраняются отклонения по растяжимости, температуре хрупкости и изменению массы. При содержании ОПГГ 25 и 40 % масс. изменение температуры размягчения после старения составляет соответственно 9,3–10,1 и 9,3–10,8 °С.

Полученная закономерность связана с окислительным структурированием смолисто-асфальтеновой части ОПГГ. Образование кислородсодержащих функциональных групп и последующая межмолекулярная конденсация (реакции 1.22–1.25) способствуют структурированию высокомолекулярной фазы ОПГГ. При углублении окисления дальнейшая конденсация асфальтеновых структур с образованием карбенов и карбоидов ограничивает возможность увеличения доли ОПГГ только за счет корректировки рецептуры [83].

С учетом сезонного характера производства дорожных битумов данное направление не обеспечивает круглогодичную переработку всего объема ОПГГ.

3.2.3 Фильтрация остатка гидрокрекинга гудрона

Высокое содержание в ОПГГ механических примесей, отработанной угольной добавки, карбенов и карбоидов обусловило необходимость оценки возможности их механического удаления. Фильтрацию рассматривали как способ выделения твердой дисперсной фазы и снижения содержания компонентов, осложняющих дальнейшую переработку продукта.

Испытания проводили совместно с ООО «СТРОНГ» на опытной установке со съемным щелевым фильтрующим элементом Джонсона с размером щелей 30–

300 мкм. Конструкция предусматривала механическое удаление осадка кольцевым ножом и обратную промывку вакуумным газойлем. Принципиальная схема установки и фильтрующий элемент представлены на рисунках 3.7 и 3.8.

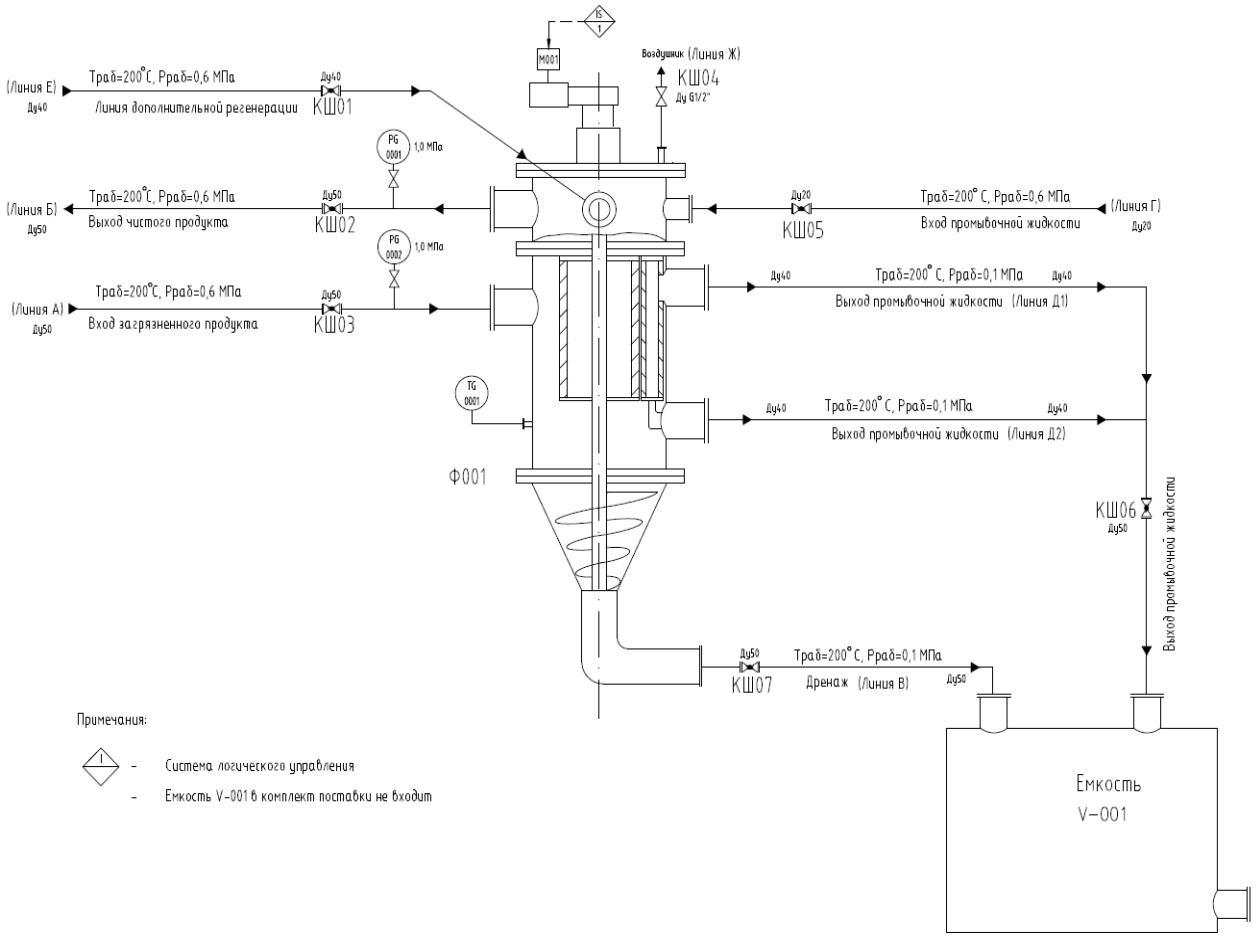


Рисунок 3.7 – Принципиальная схема опытной фильтрационной установки

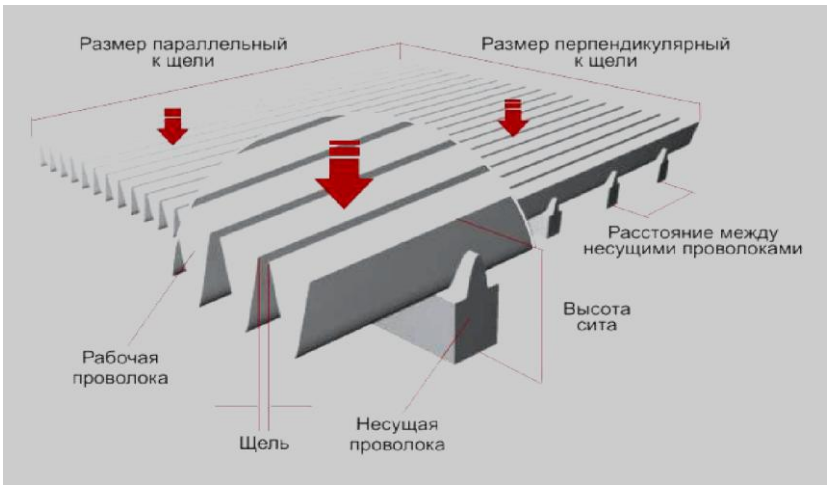


Рисунок 3.8 – Фильтрующий элемент – цилиндрическая поверхность (щелевая решетка)

Как показано на рисунках 3.7 и 3.8, конструкция установки предусматривает непрерывное удаление осадка с поверхности фильтрующего элемента. Однако в процессе испытаний наблюдалось быстрое накопление плотных асфальтено-

коксовых отложений и засорение механизма выгрузки кека. Состояние оборудования после проведения испытаний представлено на рисунке 3.9.



Рисунок 3.9 – Фактическое состояние опытной фильтрационной установки в процессе проведения испытаний

Представленные на рисунке 3.9 отложения формируют плотный слой высокомолекулярных компонентов ОПГГ, препятствующий устойчивой работе оборудования. Эффективность фильтрации оценивали по изменению содержания механических примесей в сырье и фильтрате. Испытания проводили при одинаковом режиме работы установки на пробах ОПГГ, различавшихся исходным содержанием механических примесей. Результаты расположены по мере снижения их исходного содержания – от 5,09 до 1,26 % масс. Однозначной зависимости эффективности отделения от содержания механических примесей не выявлено. Максимальная эффективность 81,9 % достигнута при их исходном содержании 5,09 % масс., которое после фильтрации снизилось до 0,92 % масс. Результаты испытаний представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Результаты испытаний фильтрационной установки ООО «СТРОНГ»

№ пробы	Мех. примеси, % масс. до / после	Плотность, кг/м^3 до / после	Сера, % масс. до / после	Асфальтены, % масс. до / после	Выпадение осадка при 80 °С, % (24/48/72 ч) до / после	Эффективность отделения, %	Характеристика кека мех. примеси / коксуемость / асфальтены
1	5,09 / 0,92	1063,8 / 1003,9	– / –	н/о / 6,86	– / –	81,9	– / – / –
2	3,70 / 3,99	1021,0 / 1018,0	1,91 / 1,99	– / –	– / –	–7,8	–
3	3,66 / 4,04	1028,9 / 1041,9	1,94 / 2,00	н/о / н/о	12,12–18,60–27,42 / 12,14–17,52–24,50	–10,4	–
4	2,80 / 2,70	1027,0 / 1030,0	2,02 / 2,00	– / –	– / –	3,6	–
5	2,78 / 2,99	1038,4 / 1036,6	1,91 / 1,89	– / –	– / –	–7,6	2,50 / 19,27 / 5,28
6	2,66 / 1,51	954,3 / 958,3	1,99 / 2,02	н/о / н/о	– / –	43,2	2,10 / 20,40 / 4,70
7	2,42 / 3,15	1031,4 / 1028,0	1,83 / 2,00	– / –	– / –	–30,2	2,72 / 23,61 / 4,32
8	2,14 / 2,11	1036,4 / 1035,4	2,13 / 2,08	18,50 / 17,25	11,13–12,75–13,23 / 10,95–11,25–12,75	1,4	– / – / 17,0
9	1,26 / 1,94	1038,7 / 1039,5	1,84 / 1,83	– / –	– / –	–54,0	1,50 / 21,80 / 9,28

Согласно результатам в таблице 3.7 для остальных проб эффективность отделения не превышает 43,2 %, а в ряде случаев принимает отрицательные значения вследствие увеличения содержания механических примесей после фильтрации. Полученные данные свидетельствуют о неустойчивости процесса очистки и отсутствии однозначной зависимости между исходным содержанием механических примесей и степенью их удаления.

Низкая эффективность фильтрации объясняется особенностями коллоидно-дисперсного состояния ОПГГ, установленными в разделе 3.1. Асфальтены присутствуют не только в составе механически отделяемой твердой фазы, но и в диспергированном состоянии, поэтому уменьшение содержания механических примесей не сопровождается их сопоставимым удалением. По этой причине фильтрация не обеспечивает устойчивого получения продукта требуемого качества и не может рассматриваться как самостоятельный способ переработки ОПГГ.

3.2.4 Декантирование остатка гидрокрекинга гудрона

Для исключения ограничений, связанных с засорением фильтрующих элементов, исследовали центробежное разделение ОПГГ. Испытания проводили с использованием оборудования FLOTTWEG, ANDRITZ и GEA WESTFALIA. Рассматривались одноступенчатые и последовательные схемы с применением декантеров и сепаратора [84].

Очистка ОПГГ включает три стадии. На первой стадии предварительно перемешанный исходный продукт направляется на декантирование, в ходе которого отделяется основная часть механических примесей и других твердых компонентов с образованием шламового кека. Полученная жидкая фаза может быть отобрана для оценки эффективности первичного разделения либо возвращена в схему для последующей очистки.

На второй стадии фильтрат после первичного декантирования повторно подается на декантер. Таким образом реализуется циркуляционная схема, позволяющая оценить влияние повторной обработки на степень удаления дисперсной фазы. После этой стадии продукт также может быть отобран либо

направлен на дальнейшую очистку.

Третья стадия предусматривает доочистку фильтрата на сепараторе. В отличие от первых двух стадий, она является дополнительной и предназначена для отделения более мелких дисперсных частиц, сохранившихся после декантирования. Очищенный продукт после сепарации отбирается для последующей оценки его состава и качества.

Принципиальная схема испытаний представлена на рисунке 3.10.

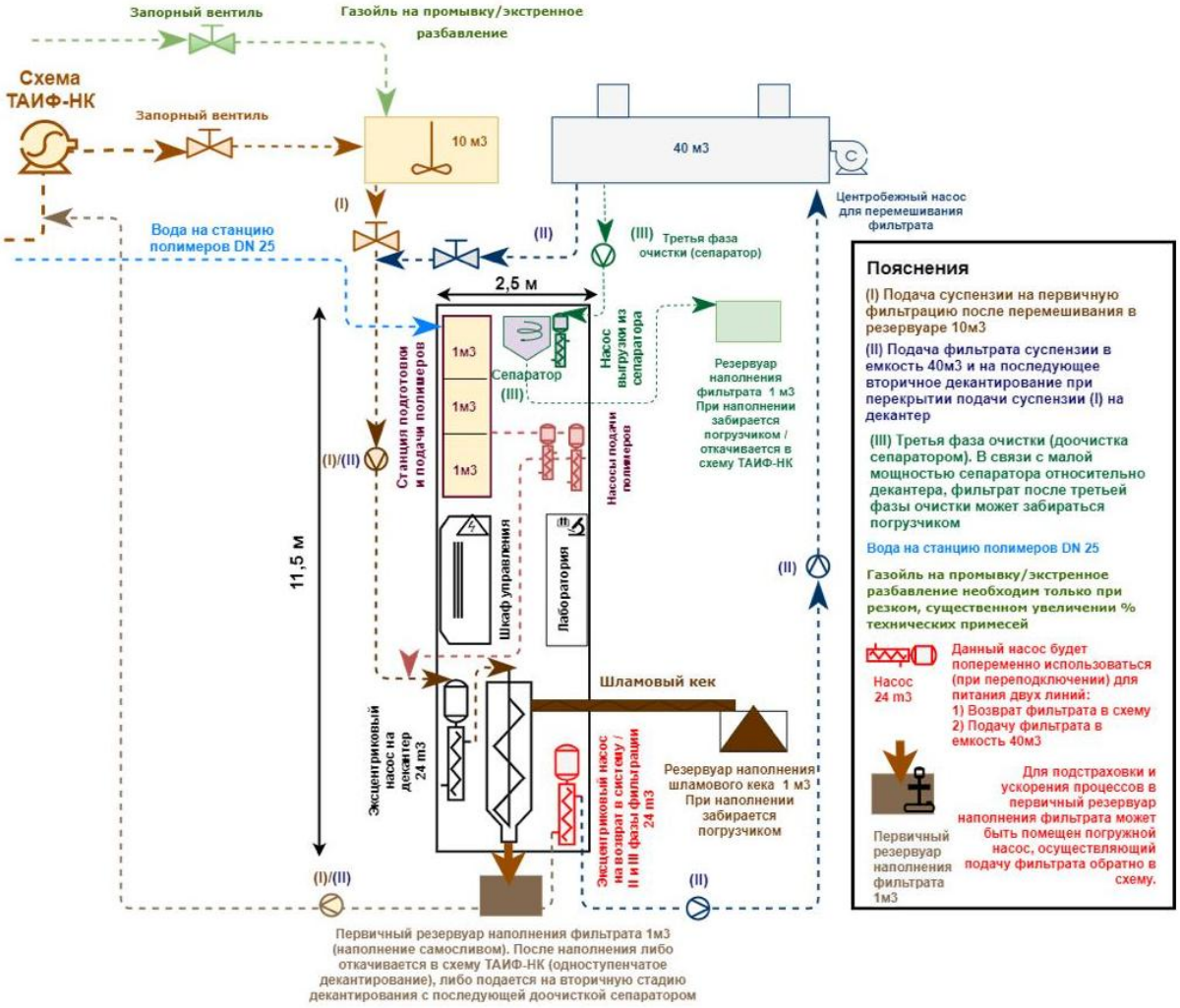


Рисунок 3.10 – Принципиальная схема испытаний по очистке остаточного продукта КГПТО центробежными машинами

В соответствии со схемой на рисунке 3.10 ОПГГ подвергали центробежному разделению с возможностью последующей доочистки жидкой фазы на высокоскоростном сепараторе. В ходе испытаний изменяли частоту вращения

ротора и производительность по сырью. Полученные результаты представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Результаты испытания декантера при очистке остаточного продукта КГПТО от механических примесей

№ опыта	Режим работы декантера обороты, об/мин / подача, $м^3$/ч	Режим работы сепаратора обороты, об/мин / подача, $м^3$/ч	Мех. примеси, % масс. (до / после)	Асфальтены, % масс. (до / после)	Эффективность отделения, %
1	2888 / 5,9	–	2,91 / 2,68	14,03 / 15,01	7,9
2	2803 / 5,6	8500 / 0,40	1,21 / 1,04	7,97 / 9,58	14,0
3	2800 / 5,6	–	1,28 / 0,55	8,17 / 4,20	57,0
4	2800 / 5,6	8500 / 0,25	1,47 / 0,84	4,87 / 4,75	42,9
5	2800 / 5,6	8500 / 0,25	0,97 / 1,10	6,89 / 5,87	–13,4
6	2800 / 5,6	–	1,43 / 1,23	6,16 / 3,52	14,0
7	2775 / 10,8	–	1,17 / 0,85	5,48 / 6,97	27,4
8	2425 / 5,8	8500 / 0,25	1,61 / 1,20	9,16 / 6,44	25,5

Как следует из таблицы 3.8, последовательное снижение частоты вращения декантера с 2888 до 2425 об/мин не привело к устойчивому повышению эффективности очистки ОПГГ. В исследованном диапазоне данный показатель изменялся от –13,4 до 57,0 %, причем при одинаковом режиме работы декантера 2800 об/мин и подаче 5,6 $м^3$/ч получены существенно различающиеся результаты. Подключение сепаратора с частотой вращения 8500 об/мин также не обеспечило воспроизводимого снижения содержания механических примесей. При минимальной частоте вращения декантера 2425 об/мин их содержание уменьшилось только с 1,61 до 1,20 % масс., а эффективность отделения составила 25,5 %.

Отсутствие однозначной зависимости эффективности очистки от режима

центробежного разделения связано с неоднородным размерным состоянием дисперсной фазы ОПГГ. В соответствии с представлениями литературного обзора, асфальтены могут находиться на различных уровнях ассоциации – от отдельных молекул и мицеллоподобных структур до агрегированных кластеров. Поэтому в центробежном поле отделяются преимущественно механические примеси и наиболее крупные сформировавшиеся агрегаты, тогда как значительная часть асфальтеновых компонентов остается в жидкой фазе.

Это подтверждается изменением содержания асфальтенов в таблице 3.8: после центробежной обработки их концентрация в отдельных опытах снижается, а в других, напротив, возрастает. Следовательно, изменение частоты вращения декантера и введение дополнительной сепарационной ступени влияют преимущественно на отделение уже сформировавшейся твердой фазы, но не устраняют причину агрегативной неустойчивости ОПГГ. По этой причине подбор режима работы центробежного оборудования не обеспечил устойчивого получения очищенного продукта, что ограничивает применение декантирования в качестве самостоятельного способа переработки ОПГГ.

3.2.5 Использование остатка в качестве сырья установки замедленного коксования

Замедленное коксование рассматривали как способ глубокой термической переработки ОПГГ с получением нефтяного кокса и дистиллятных продуктов. Более 50 % масс. исследуемого продукта представлено компонентами, выкипающими до 540 °С, поэтому направление всего потока на коксование приводит к повторному термическому воздействию на уже сформированную дистиллятную часть.

Для тяжелой части ОПГГ дополнительным ограничением является высокая коксуемость, достигающая 59 % масс. Расчет по зависимости (3.1) Гэри–Хендверка:

$$Y_{кокс}=1{,}6\cdot CCR_{сырье} \quad (3.1)$$

где $CCR_{сырье}$ – коксуемость сырья по Конрадсону, % масс.

Расчет по зависимости (3.1) дает потенциальный выход кокса около 94 % масс. Зависимость (3.1) получена для типичного сырья замедленного коксования и при коксуемости 59 % масс. дает завышенную оценку. Фактический выход кокса при коксовании ОПГГ на пилотной установке (таблицы 3.9, 3.11) составил 43,1–49,9 % масс. при 440–530 °С и давлении 0–5 атм, в вакуумном режиме – 36,6 % масс.

Для экспериментальной оценки процесса проведены испытания на пилотной установке АО «ТАИФ-НК» [85], общий вид и принципиальная схема которой представлены на рисунках 3.11 и 3.12.



Рисунок 3.11 – Фото пилотной установки замедленного коксования

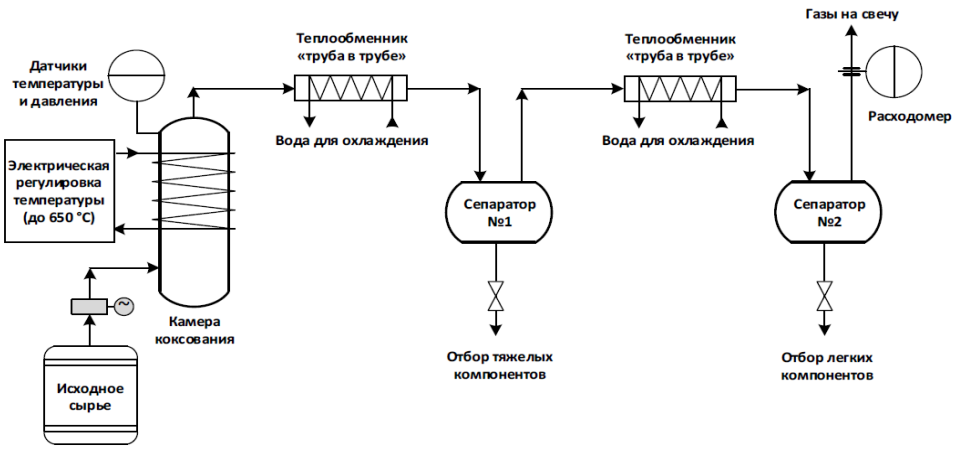


Рисунок 3.12 – Принципиальная схема пилотной установки замедленного коксования

Представленная на рисунках 3.11 и 3.12 пилотная установка обеспечивает периодическое коксование ОПГГ при регулируемых температуре и давлении с раздельным отбором кокса, тяжелого и легкого дистиллятов. Это позволяет оценивать влияние параметров процесса на выход и характеристики получаемых продуктов.

На первом этапе исследовали влияние давления при постоянной температуре 510 °С и продолжительности коксования 6,5 ч. Давление изменяли от 5 до 0 атм., дополнительно исследовали вакуумный режим разрежение 0,2 атм. Материальные балансы полученных продуктов приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Результаты процесса коксования при различном давлении

Показатель	Давление, атм.				
	0,2 (вакуум)	0	0,8	2	5
Выход кокса, % масс.	36,60	43,21	47,36	48,60	49,87
Выход тяж. дистиллята, % масс.	36,30	53,24	48,30	43,25	40,10
Выход легк. дистиллята, % масс.	3,50	0,00	0,06	0,08	0,17
Выход газов + потери, % масс.	23,60	3,55	4,28	8,07	9,86
Итого	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Как следует из таблицы 3.9, снижение давления от 5 до 0 атм. сопровождается уменьшением выхода кокса с 49,87 до 43,21 % масс. при одновременном увеличении выхода тяжелого дистиллята с 40,10 до 53,24 % масс. Переход к вакуумному режиму разрежения 0,2 атм. дополнительно снижает выход кокса до 36,6 % масс., однако характер распределения продуктов изменяется: выход тяжелого дистиллята уменьшается до 36,3 % масс., а суммарный выход газов и потери возрастает до 23,6 % масс.

Для установления характера изменения дистиллятных продуктов при варьировании давления определяли их фракционный состав и плотность. Полученные результаты приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Фракционный состав и физико-химические характеристики дистиллятных продуктов коксования ОПГГ при различном давлении

Показатель	Давление, атм.				
	0,2 (вакуум)	0	0,8	2	5
Тяжелый дистиллят					
Плотность, кг/м^3	916,5	926,0	898,0	891,0	886,0
Фракционный состав, °С:					
н.к.	265,0	243,0	139,0	140,0	148,0
5 %	306,0	310,0	198,0	195,0	200,0
10 %	329,0	340,0	238,5	235,0	212,0
15 %	348,0		260,0	257,0	234,0
20 %			276,5	278,0	238,0
25 %			292,0	291,0	260,0
27 %			310,0		
28 %				310,0	
30 %					272,0
40 %					298,0
42 %					304,0
44 %					330,0
Легкий дистиллят					
Плотность, кг/м^3	842,0	–	802,0	н/д	821,0
Фракционный состав, °С:					
н.к.	91,0	н/д	н/д	н/д	76,0
5	105,0				82,0
10	118,0				92,0
15	122,0				101,0
20	130,0				116,0
25	141,0				128,0
30	154,0				133,0
40	160,0				140,0
50	185,0				178,0
60	200,0				182,0
70	245,0				210,0
Плотность кокса, г/см^3		1,962	1,923	1,835	1,830

Как видно из таблицы 3.10, изменение давления влияет не только на выход, но и на фракционный состав образующихся дистиллятов. При снижении давления увеличивается доля компонентов ОПГГ, переходящих в паровую фазу без глубокого термического превращения. Следовательно, наблюдаемое при пониженном давлении увеличение выхода жидких продуктов обусловлено в том числе более интенсивным испарением уже присутствующих в исходном ОПГГ дистиллятных компонентов.

В вакуумном режиме данный эффект сопровождается интенсивным вскипанием сырья и уносом легких компонентов в конденсационную систему, что объясняет резкое увеличение газов и потерь до 23,6 % масс. Увеличение доли жидкой фазы при снижении давления связано преимущественно с испарением компонентов, уже присутствующих в ОПГГ, а не с повышением глубины его химического превращения. Поэтому применение вакуума перераспределяет продукты процесса, но не обеспечивает дополнительного образования целевых дистиллятных фракций.

На втором этапе было исследовано влияние температуры на процесс коксования, результаты которого представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Исследование влияния температуры на процесс коксования

Наименование показателя	Температура коксования, °С				
	420	440	480	510	530
Выход кокса, % масс.	н/д	47,22	44,81	43,21	43,10
Выход дистиллятов, % масс.	н/д	50,02	51,99	53,24	52,80
Выход газов и потери, % масс.	н/д	2,76	3,20	3,55	4,10
Время проведения процесса, час	н/д	14,50	8,50	6,50	5,00

По данным таблицы 3.11, повышение температуры от 440 до 530 °С сокращает продолжительность процесса с 14,5 до 5,0 ч и уменьшает выход кокса с 47,22 до 43,10 % масс. При 530 °С одновременно ухудшается механическая

прочность кокса, тогда как при 420–440 °C наблюдаются интенсивное вспенивание реакционной массы и заброс продукта в систему сепарации.

Преимущественное образование кокса согласуется с рассмотренной в разделе 1.4 и 1.5 последовательностью термических превращений асфальтенов с образованием более конденсированных структур, карбенов, карбоидов и углеродистого остатка. При повышении температуры происходит деструкция преимущественно периферийных алифатических и нафтеновых фрагментов асфальтеновых молекул, тогда как полиароматические ядра характеризуются значительно большей термической устойчивостью. Одновременно протекают дегидрирование, ароматизация и конденсация сохраняющихся полициклических структур с образованием все более высококонденсированных продуктов – карбенов, карбоидов и кокса. Для ОПГГ, уже обогащенного асфальтенами и продуктами их уплотнения вследствие предшествующего термогидрокрекинга, повторное высокотемпературное воздействие закономерно приводит к преимущественному образованию углеродистого остатка. В связи с этим замедленное коксование не обеспечивает рационального использования компонентного состава исследуемого продукта.

3.2.6 Экстракция остатка гидрокрекинга гудрона ароматическими растворителями

Экстракцию исследовали как способ разделения ОПГГ на основании различий в растворимости его компонентов в ароматической среде. В качестве экстрагента использовали тяжелый риформат, содержащий более 90 % ароматических углеводородов, в том числе около 29 % толуола и 27 % ксилолов. Выбор ароматического растворителя обусловлен его высокой сольватирующей способностью по отношению к смолисто-асфальтеновым компонентам, что соответствует рассмотренным в разделе 1.3 закономерностям устойчивости нефтяных дисперсных систем. [86]. Принципиальная схема лабораторного разделения представлена на рисунке 3.13.



Рисунок 3.13 – Схема лабораторного исследования экстракционной переработки ОПГГ

Как видно из рисунка 3.13, после смешения ОПГГ с тяжелым риформатом и последующей фильтрации образуются нерастворимый остаток, представленный преимущественно карбенами, карбоидами и механическими примесями, и фильтрат. Из фильтрата путем отгонки выделяют регенерированный риформат, а оставшийся продукт представляет собой рафинат САВ. Для оценки эффективности разделения определяли материальный баланс процесса, а также состав и физико-химические характеристики полученных продуктов. Результаты представлены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Усредненный материальный баланс лабораторного процесса экстракции при соотношении сырья : риформат = 1 :2

Наименование компонентов	Приход		Наименование компонентов	Расход	
	г	% масс.		г	% масс.
ОПГГ (S–181)	82,66	33,32	Рафинат САВ, в т.ч.:	70,46	28,40
Тяжелый риформат	165,45	66,68	Удержанный риформат	5,11	2,06
			Регенерированный риформат	123,02	49,58
			Остаток (карбены, карбоиды и механические примеси), в т.ч.:	46,53	18,75
			Удержанный риформат	33,10	13,34
			Потери (в т.ч. на лабораторном оборудовании)	3,88	1,56
			Безвозвратные потери риформата	4,22	1,70
Итого	248,11	100,00	Итого	248,11	100,00

Как следует из таблицы 3.12, из 82,66 г ОПГГ получено 70,46 г рафината и 46,53 г остатка, без учета удержанного риформата – 65,35 и 13,43 г соответственно. Из 165,45 г тяжелого риформата регенерировано 123,02 г, 38,21 г удержано продуктами разделения, из них 33,10 г – нерастворимым остатком.

Изменение состава ОПГГ при экстракции представлено в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Физико-химические показатели и групповой состав исходного сырья и продуктов экстракции при соотношении сырья и риформата 1 :2

Показатель	ОПГГ (S–181)	Рафинат САВ	Нерастворимый остаток	Осадок на лабораторном оборудовании, являющийся частью нерастворимого остатка
Механические примеси, % масс.	13,48	0,34	60,79	–
Массовая доля серы, % масс.	1,425	–	–	–
Плотность при 20 °С, кг/м^3	1105,2	1056,8	–	–
Коксуемость, % масс.	29,49		–	–
САВ, % масс.:				
- асфальтены	33,5	27,1	8,7	6,5
- карбены	1,5	0,2	1,0	1,6
- карбоиды	11,5	0,9	66,1	35,9
- мальтены	53,5	71,8	24,2	56,0

Примечание: Состав нерастворимого остатка и осадка приведен в пересчете на продукт, освобожденный от риформата.

Как видно из таблицы 3.13, экстракционная обработка ОПГГ тяжелым риформатом обеспечивает преимущественное разделение компонентов в зависимости от их растворимости. Содержание механических примесей в рафинате САВ снижается с 13,48 до 0,34 % масс., а плотность – с 1105,2 до 1056,8 кг/м^3. Одновременно изменяется групповой состав САВ: содержание асфальтенов уменьшается с 33,5 до 27,1 % масс., карбенов – с 1,5 до 0,2 % масс., карбоидов – с 11,5 до 0,9 % масс., тогда как доля мальтенов возрастает с 53,5 до 71,8 % масс.

Нерастворимые компоненты концентрируются преимущественно в нерастворимом остатке, содержащем 60,79 % масс. механических примесей и 66,1 % масс. карбоидов. Осадок, образующийся на лабораторном оборудовании и являющийся частью нерастворимого остатка, также характеризуется высоким содержанием карбоидов – 35,9 % масс.

Такое распределение компонентов соответствует рассмотренной в разделе 1.3 зависимости агрегативного состояния асфальтенов от растворяющей способности дисперсионной среды. Согласно модели НДС, увеличение сродства дисперсионной среды к асфальтеновым структурам способствует развитию их сольватной оболочки и сохранению в диспергированном состоянии. Поэтому высокоароматический риформат преимущественно удерживает асфальтеновые компоненты в жидкой фазе, тогда как механические примеси, карбены, карбоиды и наиболее конденсированные нерастворимые структуры концентрируются в нерастворимом остатке. Таким образом, экстракция позволяет удалить основную часть твердой и высококонденсированной фазы ОПГГ, но не обеспечивает полного отделения асфальтенов.

При этом применение ароматического растворителя сопровождается его удерживанием разделяемыми фазами и образованием малоценного экстракта с высоким содержанием карбоидов и механических примесей, требующего дальнейшей переработки или утилизации. Неполная регенерация риформата дополнительно увеличивает расход экстрагента. В совокупности полученные результаты показывают, что достигнутая степень очистки ОПГГ не компенсирует технологические и экономические ограничения экстракционного способа, поэтому данное направление нецелесообразно для дальнейшей переработки ОПГГ.

3.2.7 Концентрирование остатка гидрокрекинга гудрона в вакуумной колонне

Наличие в ОПГГ значительной доли компонентов, выкипающих до 500–540 °С, обусловило исследование возможности их выделения вакуумной перегонкой [87]. Снижение давления уменьшает температуру кипения

углеводородов и тем самым позволяет ограничить продолжительность высокотемпературного воздействия на тяжелую часть продукта [88].

Первоначально процесс исследовали в вакуумной колонне. Принципиальная схема пилотной установки представлена на рисунке 3.14.

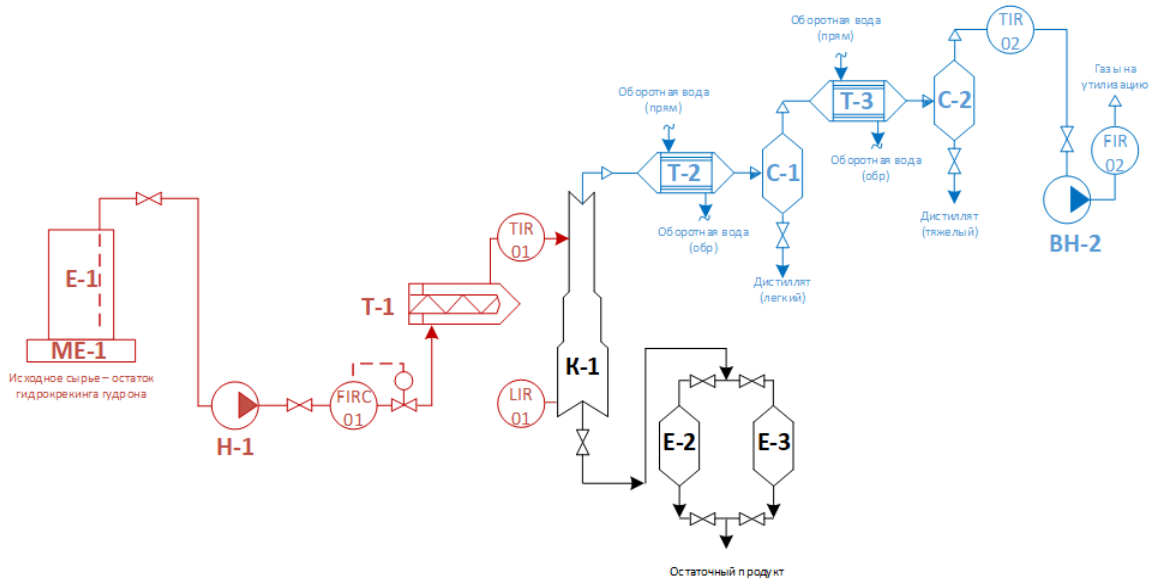


Рисунок 3.14 – Принципиальная схема пилотной установки вакуумной перегонки

Е–1 – емкость сырья, Н–1 – насос сырья, Т–1 – электрический подогреватель, К–1 – колонна вакуумной перегонки, Е–2, Е–3 – приемные емкости кубового продукта, Т–2, Т–3 – конденсаторы, С–1, С–2 – сепараторы дистиллята, ВН–2 – водокольцевой вакуумный насос

В соответствии со схемой на рисунке 3.14 предварительно нагретый до 150 °С ОПГГ подавали в среднюю часть колонны с расходом 8–10 кг/ч. Дистиллятные фракции конденсировали, а концентрированный продукт непрерывно выводили из кубовой части.

Проведенные испытания не позволили обеспечить устойчивый режим работы установки. Высокое содержание асфальтенов, карбенов, карбоидов и механических примесей приводило к образованию отложений на контактных устройствах и в трубопроводах. После очистки работоспособность оборудования восстанавливалась лишь временно, что препятствовало его непрерывной эксплуатации.

Для сокращения продолжительности высокотемпературного воздействия дальнейшие исследования проводили в тонкопленочном режиме. Формирование непрерывно обновляемой пленки интенсифицирует тепломассообмен и позволяет удалять дистиллятную часть при меньшем времени пребывания ОПГГ в зоне нагрева.

Переход к тонкопленочному режиму обеспечил более устойчивый отгон дистиллятных компонентов. Однако для получения концентрата с температурой размягчения более 115 °С только за счет вакуумирования требовалось повышение температуры стенки реактора примерно до 470 °С, что сопровождалось интенсивным коксообразованием и внеплановыми остановами оборудования.

Наблюдаемое коксообразование согласуется с механизмом термических превращений асфальтенов, рассмотренным в разделе 1.5. По мере удаления дистиллятных компонентов остаточная фаза обогащается асфальтенами и высококонденсированными структурами, а повышение температуры усиливает дегидрирование, ароматизацию и конденсацию с последовательным формированием карбенов, карбоидов и кокса.

Полученные результаты обусловили необходимость структурирования концентрированного остатка без дальнейшего ужесточения температурного режима. При окислении образование кислородсодержащих функциональных групп (реакции 1.22–1.23) и последующее формирование межмолекулярных связей (реакции 1.24, 1.25) обеспечивают повышение степени структурирования смолисто-асфальтеновой части и температуры размягчения продукта при более низкой температуре стенки реактора.

Для термических способов основным ограничением является склонность концентрированной смолисто-асфальтеновой части ОПГГ к дальнейшей ароматизации и конденсации с образованием карбенов, карбоидов и кокса. Этим объясняются высокий выход углеродистого остатка при коксовании и интенсивное образование отложений при вакуумном концентрировании в условиях повышенных температур. Результаты исследования рассмотренных технологических направлений переработки ОПГГ обобщены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Результаты исследования технологических направлений переработки остаточного продукта суспензионного гидрокрекинга гудрона

Технологические решения	Результаты испытаний / Оценка	Вывод
Производство топочного мазута	Требуется значительный расход разбавителей; получаемый продукт имеет низкую стоимость.	Экономически нецелесообразно; проблема агрегативной нестабильности остатка не решается.
Получение нефтяных битумов	При вовлечении до 20 % масс. ОПГГ окисление протекает без интенсивного коксообразования. При содержании ОПГГ 15–40 % масс. изменение температуры размягчения после старения составляет 7,0–11,3 °С (норма – не более 7 °С), изменение массы – до 0,85 %.	Не обеспечивает требуемое качество битума.
Фильтрация и декантирование	В рамках ОПИ не удалось вывести установку на устойчивый режим работы; высокий уровень карбоидов и угольной добавки препятствует разделению фаз.	Невозможность получения продукции требуемого качества.
Установка замедленного коксования (УЗК)	Для тяжелой части (коксуемость 59 % масс.) более 50 % масс. остатка представлено фракциями до 540 °С. Выход сернистого кокса на пилотной установке 43–50 % масс. (36,6 % масс. в вакуумном режиме).	Экономическая неэффективность из-за получения малоценного кокса.
Экстракция ароматическими растворителями	Образуется малоценный экстракт, подлежащий утилизации; наблюдаются значительные потери дефицитного экстрагента.	Низкая ценность продуктов; некомпенсируемые потери дорогостоящего растворителя.
Вакуумирование в тонкой пленке (без окисления)	Для получения продукта с температурой размягчения >115 °С требуется поддержание температуры стенки реактора ~470 °С, что приводит к интенсивному коксообразованию.	Частые поломки и внеплановые остановы; невозможность длительной эксплуатации оборудования.

Как следует из таблицы 3.14, ограничения исследованных направлений переработки определяются структурно-групповыми особенностями ОПГГ. Для процессов, основанных на физическом разделении, определяющим фактором является коллоидно-дисперсное состояние продукта: асфальтены присутствуют в виде структур различной степени ассоциации, устойчивость которых определяется составом и растворяющей способностью дисперсионной среды (раздел 1.3). Поэтому разбавление, фильтрация, декантирование и экстракция позволяют воздействовать на отдельные компоненты системы, но не во всех случаях обеспечивают получение стабильного товарного продукта.

В связи с этим перспективный способ переработки ОПГГ должен обеспечивать удаление дистиллятных компонентов при одновременном направленном структурировании концентрированной смолисто-асфальтеновой части без перехода в область интенсивного коксообразования. Этим условиям соответствует совмещение тонкопленочного вакуумного концентрирования с окислением кислородом воздуха, позволяющее повысить степень структурирования продукта без увеличения температуры стенки до значений, характерных для вакуумирования без окисления.

4 ТОНКОПЛЕНОЧНОЕ ВАКУУМНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ С ОКИСЛЕНИЕМ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА ОСТАТОЧНОГО ПРОДУКТА ГИДРОКРЕКИНГА ГУДРОНА

4.1 Получение концентрированного остатка гидрокрекинга гудрона методом тонкопленочного вакуумного концентрирования с окислением кислородом воздуха

По результатам исследования технологических направлений переработки ОПГГ для дальнейшей разработки выбран способ, сочетающий вакуумное концентрирование в тонкой пленке с окислением кислородом воздуха. Данный подход позволяет совместить удаление дистиллятных компонентов с окислительным структурированием смолисто-асфальтеновой части и снизить температуру, необходимую для достижения заданной температуры размягчения продукта.

Для реализации данного направления специалистами Группы «ТАИФ» совместно с ЗАО ИЦ «ТЕХНОХИМ» выполнены технологические расчеты, спроектирована и изготовлена пилотная установка на базе АО «ТАИФ-НК» [89].

В качестве сырья использовали кубовый продукт колонны К–201 установки КГПТО – тяжелый остаток гидрокрекинга гудрона после секции противоточной промывки угольной добавки, соответствующий потоку S–161. Его физико-химические свойства и структурно-групповой состав рассмотрены в разделе 3.1.

Пилотная установка включает расходную емкость Е–1а объемом 400 л с наружным электрообогревом, шестеренчатый насос Н–1а для подачи сырья, механический высокотемпературный вакуумный реактор (МВВР) Р–1а, приемные емкости Е–2а и Е–3а для концентрированного остатка гидрокрекинга гудрона (КОГГ) и газойлевой фракции соответственно, конденсаторы Х–1а и Х–2а и водокольцевые вакуумные насосы Н–2а/1,2 для поддержания заданного остаточного давления.

Основным аппаратом установки является механический высокотемпературный вакуумный реактор, внешний вид которого представлен на

рисунке 4.1.

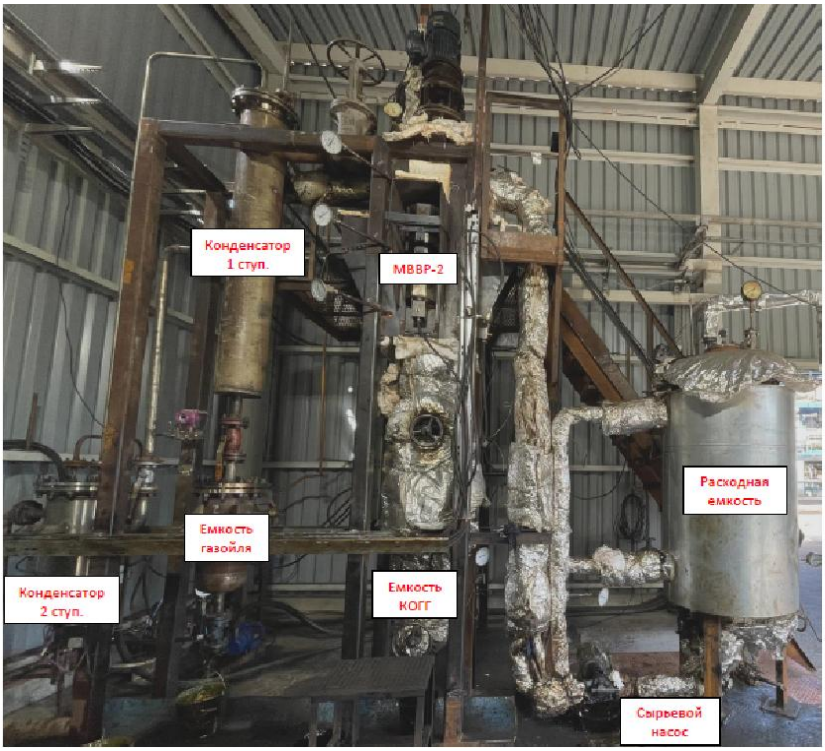


Рисунок 4.1 – Внешний вид МВВР с огневым нагревом

Как видно из рисунка 4.1, основным рабочим элементом МВВР является вертикальный реактор, в котором сырье распределяется по нагреваемой поверхности в виде непрерывно обновляемой тонкой пленки. Вращение ротора интенсифицирует тепло- и массообмен и сокращает продолжительность пребывания ОПГГ в высокотемпературной зоне. Проведение процесса под вакуумом снижает температуру удаления дистиллятных компонентов, а подача воздуха обеспечивает окислительное структурирование смолисто-асфальтеновой части непосредственно в тонкой пленке.

При масштабировании процесса установлено, что применение газового обогрева позволяет обеспечить требуемый температурный режим при меньших эксплуатационных затратах по сравнению с электрообогревом. Поэтому для последующей реализации была разработана установка МВВР–2 с огневым нагревом стенок газовыми инфракрасными горелками.

Принципиальная технологическая схема пилотной установки МВВР представлена на рисунке 4.2.

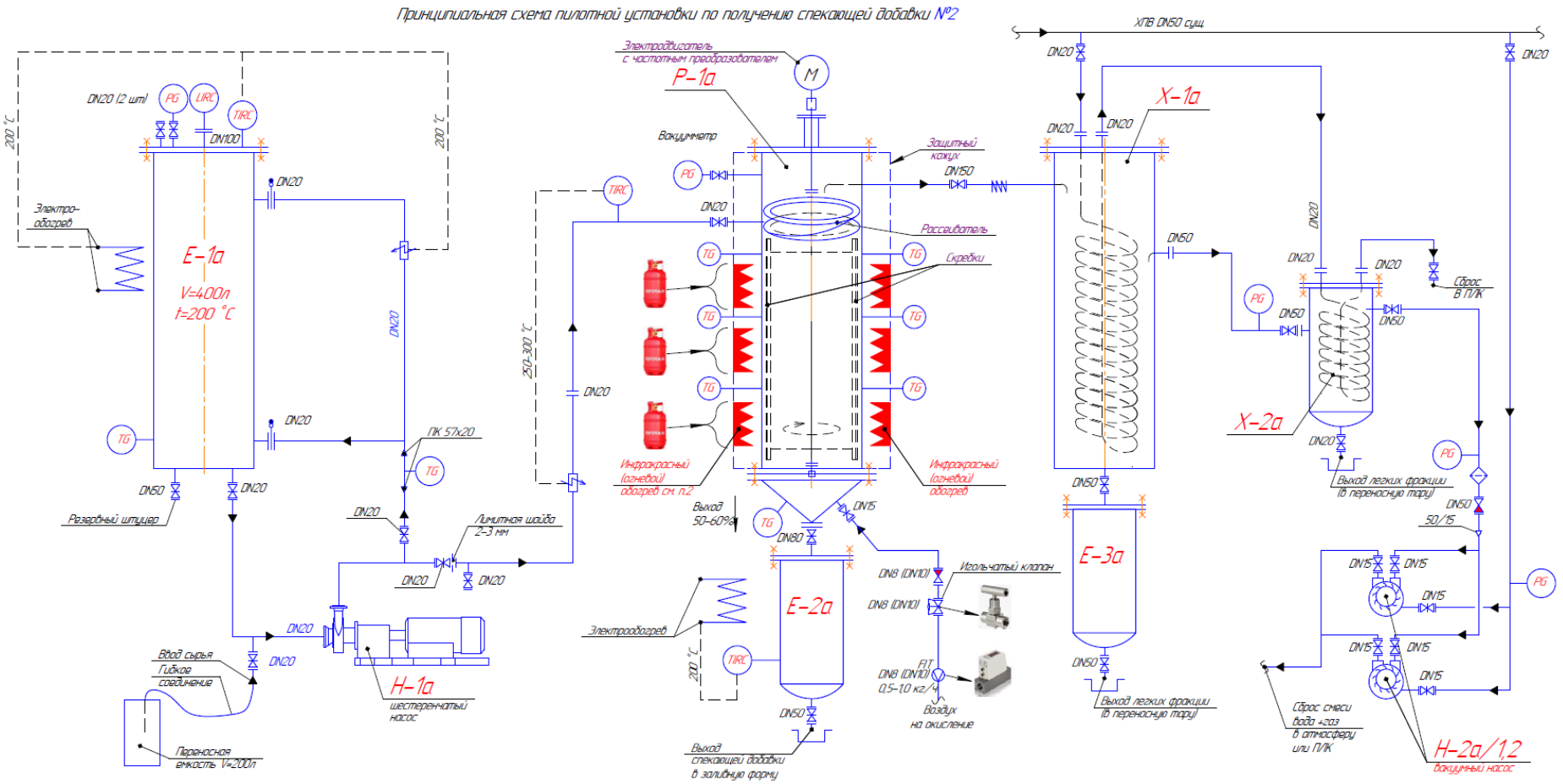


Рисунок 4.2 – Принципиальная схема пилотной установки МВВР

Е–1а – расходная емкость; Н–1а – насос шестеренчатый; Р–1а – реактор; Е–2а – приемная емкость КОГГ; Х–1а, Х–2а – холодильники, Е–3а – приемная емкость дистиллята, Н–2а/1,2 – вакуумные насосы

Как видно из рисунка 4.2, ОПГГ из расходной емкости Е–1а насосом Н–1а подается в реактор Р–1а. Образующаяся дистиллятная фракция после конденсации поступает в приемную емкость Е–3а, а КОГГ выводится из нижней части реактора в емкость Е–2а. Вакуум в системе поддерживается насосами Н–2а/1,2.

На первом этапе исследовали процесс вакуумного концентрирования без подачи воздуха. Целью являлась оценка возможности получения КОГГ с температурой размягчения по методу «кольцо и шар» не ниже 115 °С за счет удаления дистиллятной части ОПГГ. Влияние температуры стенки реактора на параметры процесса представлено в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Влияние температуры стенки реактора на параметры процесса вакуумного концентрирования остатка гидрокрекинга гудрона без подачи воздуха

Температурный режим стенки реактора, °С	Расход сырья, кг/ч	Вакуум, кПа	Температура размягчения КОГГ по КиШ, °С
400	47,3	–71	60
402–433	47,5–49,0	(–65) – (–80)	61–73
450–458	49,9–50,2	(–77) – (–95)	72–94
461–469	49,4–50,5	(–93) – (–96)	101–112
470–471	49,2–49,6	(–93) – (–96)	107–115

Как следует из данных таблицы 4.1, повышение температуры стенки реактора сопровождалось увеличением температуры размягчения КОГГ и одновременным снижением устойчивости работы оборудования. При 400 °С процесс протекал устойчиво, однако температура размягчения продукта составляла только 60 °С. В диапазоне 402–433 °С она возрастала до 61–73 °С, при этом наблюдались забивка линии подачи сырья и начало закоксовывания трубопроводов.

При повышении температуры стенки до 450–458 °С температура размягчения КОГГ достигала 72–94 °С, однако происходило закоксовывание линий слива,

приводившее к отказам сырьевого и вакуумного насосов. При 461–469 °С температура размягчения возрастала до 101–112 °С, одновременно усиливалось образование коксовых отложений, и работа оборудования становилась нестабильной. Требуемая температура размягчения до 115 °С была достигнута только при 470–471 °С, однако эксплуатация установки в данном режиме сопровождалась интенсивным закоксовыванием реактора и трубопроводов.

Наблюдаемая закономерность согласуется с механизмом термических превращений асфальтенов, рассмотренным в разделе 1.5. По мере удаления дистиллятных компонентов остаточная фаза обогащается высококонденсированными структурами, а повышение температуры усиливает дегидрирование, ароматизацию и конденсацию с последовательным формированием карбенов, карбоидов и кокса. Таким образом, достижение требуемой температуры размягчения только за счет вакуумного концентрирования приводило к переходу в область интенсивного коксообразования.

Для снижения жесткости процесса и ограничения коксообразования вакуумное концентрирование совместили с дозированной подачей атмосферного воздуха. Введение кислорода должно было обеспечить дополнительное структурирование смолисто-асфальтеновой части ОПГГ и тем самым снизить температуру, необходимую для получения КОГГ с заданной температурой размягчения.

После подачи воздуха исследовали возможность получения продукта с температурой размягчения не ниже 115 °С при более мягком температурном режиме. Расход воздуха поддерживали на уровне 1,5 кг/ч, а расход сырья изменялся в узком диапазоне 49,5–50,3 кг/ч. В ходе испытаний варьировались температура ОПГГ на входе в реактор и связанные с ней температурные параметры процесса. Для сопоставления полученных режимов результаты систематизированы в порядке снижения температуры ОПГГ на входе в реактор и представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Усредненные параметры работы экспериментальной установки после подачи воздуха на окисление и стабилизации режима

Температура на входе в реактор, °С	Расход воздуха, кг/ч	Расход сырья, кг/ч	Параметры реактора					Температура размягчения КОГГ по КиШ, °С
			Частота вращения ротора, об/мин	Вакуум, кПа	Температура стенки реактора, °С	Температура КОГГ, °С	Температура газовой фазы, °С	
333	1,5	50,1	102	–94	362	311	155	106
332		50,2		–92	362	312	145	117
331		50,1		–93	361	312	151	105
331		50,3		–93	360	309	150	115
331		50,3		–93	359	302	150	116
330		49,7		–95	355	305	147	115
330		49,5		–96	352	301	153	114
329		50,3		–93	359	309	148	109
329		49,9		–93	359	308	149	111
327		50,3		–94	358	306	151	112

Как следует из данных таблицы 4.2, при снижении температуры ОПГГ на входе в реактор с 333 до 327 °С температура размягчения КОГГ изменялась в диапазоне 106–117 °С. Требуемое значение не ниже 115 °С было достигнуто при температуре сырья на входе 330–332 °С. При этом температура стенки реактора находилась в диапазоне 355–362 °С, что существенно ниже значений, необходимых при вакуумном концентрировании без подачи воздуха.

Сопоставление двух режимов показывает, что без окисления температура размягчения КОГГ 115 °С достигалась только при температуре стенки 470–471 °С и сопровождалась интенсивным коксообразованием, тогда как при подаче воздуха аналогичное значение КиШ получено при 355 °С. Таким образом, совмещение вакуумного концентрирования с окислением позволило снизить необходимую температуру стенки реактора более чем на 100 °С за счет окислительного структурирования смолисто-асфальтеновой части ОПГГ. После настройки технологического режима установка устойчиво работала в серии последовательных пробегов, при этом по сравнению с вакуумным концентрированием без подачи воздуха снизились интенсивность коксообразования и количество внеплановых остановок, а качество получаемого КОГГ стало более воспроизводимым.

Для оценки распределения исходного сырья между продуктами процесса при установившемся режиме составлен материальный баланс при производительности по ОПГГ 50,1 кг/ч и расходе атмосферного воздуха 1,5 кг/ч. Результаты представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Материальный баланс установки МВВР

Наименование компонентов	Приход		Наименование компонентов	Расход	
	кг/ч	% масс.		кг/ч	% масс.
ОПГГ (S–161)	50,1	97	Вакуумный дистиллят	24,5	48
Атмосферный воздух	1,5	3	КОГГ	22,7	44
			Газы и потери	4,4	8
Итого	51,6	100,00	Итого	51,6	100,00

Согласно материальному балансу из таблицы 4.3, 44 % масс. суммарного прихода переходит в КОГГ, 48 % масс. составляет вакуумный дистиллят, а на газообразные продукты и технологические потери приходится 8 % масс. Полученные данные характеризуют распределение сырья между концентрированным продуктом и дистиллятной фракцией при установленном режиме процесса.

Устойчивость процесса в значительной степени определялась глубиной вакуума. Периодическое нарушение герметичности сальникового уплотнения ротора приводило к повышению температуры процесса, изменению выхода летучих компонентов и снижению температуры размягчения КОГГ. Устойчивый режим обеспечивался при остаточном давлении около 10 мм рт. ст., тогда как его повышение до 20–30 мм рт. ст. сопровождалось увеличением необходимой температуры нагрева и усилением коксообразования.

Полученные технологические результаты показывают, что повышение температуры размягчения КОГГ при введении воздуха обусловлено сочетанием удаления дистиллятных компонентов и окислительного структурирования высокомолекулярной части продукта [90]. Для подтверждения химических изменений проведено сопоставление ИК-спектральных характеристик исходного потока S–161 и полученного КОГГ. ИК-спектр исходного потока S–161 приведен на рисунке 3.1, его спектральные характеристики представлены в таблице 3.2.

После вакуумного концентрирования с окислением возрастает интенсивность полосы поглощения карбонильных групп, что подтверждает протекание окислительных превращений, представленных реакциями 1.22–1.23. Для исходного ОПГГ коэффициент окисленности C2, определяемый по полосе около 1710 $см^{-1}$ (C=O), близок к нулю, тогда как в КОГГ интенсивность данной полосы существенно возрастает, свидетельствуя о накоплении карбонильных групп в результате окисления кислородом воздуха. Соответствующий ИК-спектр КОГГ представлен на рисунке 4.3.

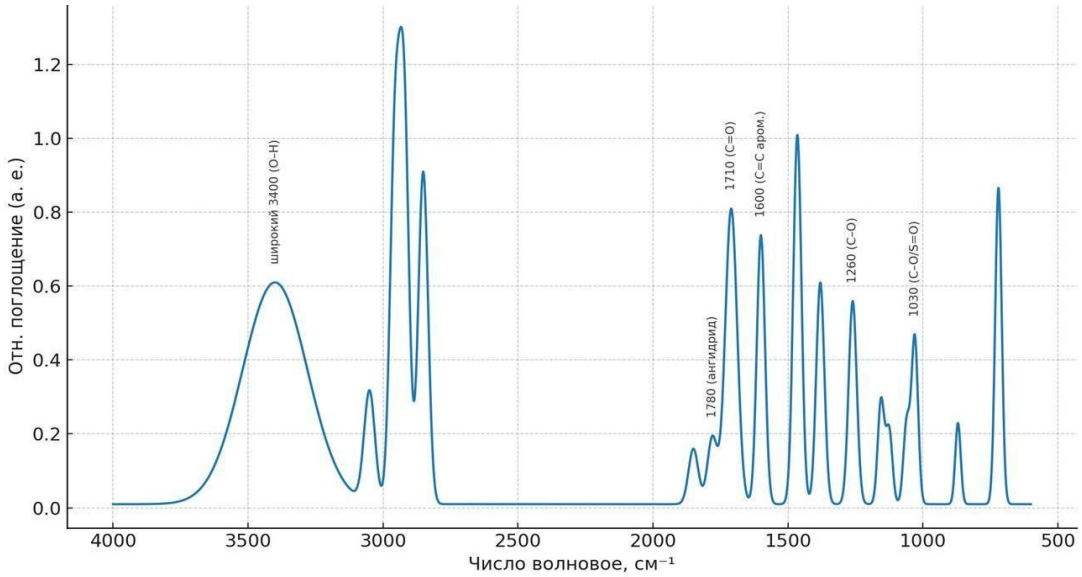


Рисунок 4.3 – ИК-спектр КОГГ после вакуумного концентрирования и окисления в МВВР

Как видно из рисунка 4.3, одновременно с увеличением интенсивности полосы карбонильных групп возрастает коэффициент ароматичности C_1, определяемый по полосе около 1600 $см^{-1}$ (C=C). Если для исходного ОПГГ его пониженное значение связано с присутствием гидрированных структур, то для КОГГ наблюдается увеличение относительного вклада ароматических и конденсированных фрагментов. Данные изменения согласуются с протеканием дегидрирования и последующей конденсации высокомолекулярных компонентов с формированием более структурированной системы.

Дополнительно в КОГГ возрастает интенсивность полосы около 1030 $см^{-1}$, характеризующей S=O-содержащие группы. Это указывает на окисление серосодержащих соединений с образованием более полярных структур.

Выявленные изменения согласуются с механизмом окисления тяжелых нефтяных остатков, рассмотренным в разделе 1.6. Образование карбонильных и других кислородсодержащих функциональных групп соответствует реакциям 1.22–1.24, последующее формирование межмолекулярных связей и структурирование высокомолекулярной части – реакциям 1.25, 1.26, а образование S=O-содержащих структур – реакциям 1.27, 1.28.

Таким образом, данные рисунка 4.3 подтверждают, что переработка ОПГГ в МВВР сопровождается не только удалением дистиллятных компонентов, но и химическим преобразованием смолисто-асфальтеновой части под действием кислорода воздуха. Формирование кислородсодержащих функциональных групп и последующее структурирование высокомолекулярных компонентов обеспечивают повышение температуры размягчения КОГГ при меньшей жесткости термического воздействия. Предлагаемый механизм окислительного структурирования асфальтенов в условиях МВВР представлен на рисунке 4.4.

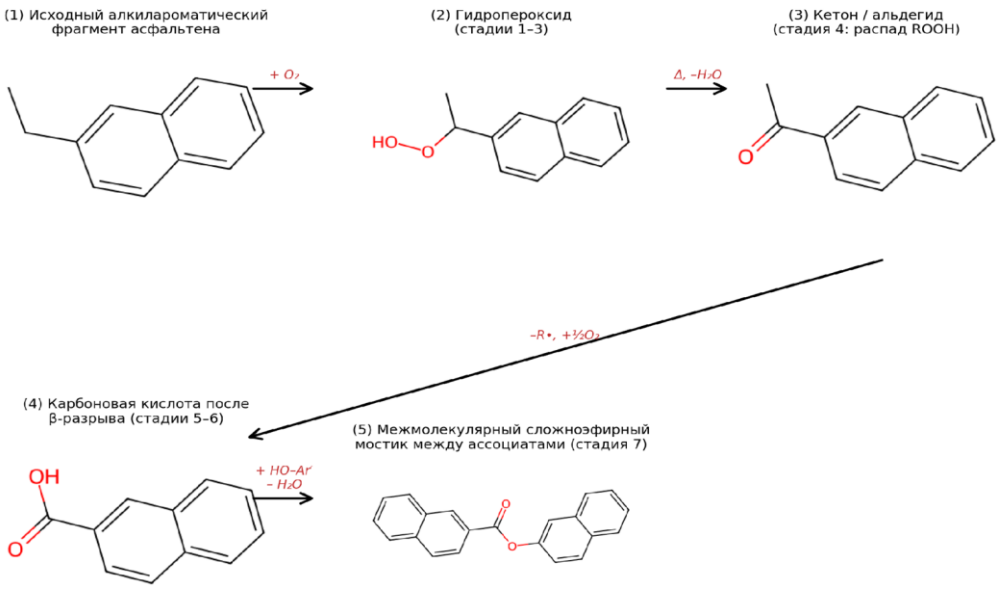


Рисунок 4.4 – Предлагаемый механизм окислительного структурирования асфальтенов в условиях МВВР

Как показано на рисунке 4.4, на начальных стадиях окисления образуются кислородсодержащие функциональные группы с последующим формированием межмолекулярных связей и структурированием смолисто-асфальтеновой части. Предлагаемая последовательность превращений согласуется с изменениями ИК-спектральных характеристик КОГГ.

Совокупность технологических и ИК-спектральных данных показывает, что получение КОГГ в МВВР основано на сочетании вакуумного удаления дистиллятных компонентов и окислительного структурирования высокомолекулярной части ОПГГ. Введение воздуха позволило более чем на

100 °С снизить температуру стенки реактора, необходимую для получения КОГГ с температурой размягчения не ниже 115 °С, и обеспечить устойчивый технологический режим.

Таким образом, совмещение тонкопленочного вакуумного концентрирования с окислением кислородом воздуха позволило преодолеть ограничение вакуумирования без окисления, связанное с интенсивным коксообразованием при высоких температурах, и определить рациональные условия получения КОГГ. Установленные параметры процесса послужили основой для разработки и последующей промышленной реализации технологии.

4.2 Пилотные испытания процесса тонкопленочного вакуумного концентрирования с окислением кислородом воздуха

На основании результатов исследований, представленных в разделе 4.1, на АО «ТАИФ-НК» спроектирована и введена в эксплуатацию промышленная установка получения концентрированного остатка гидрокрекинга гудрона. В основу ее работы положено сочетание тонкопленочного вакуумного концентрирования ОПГГ с окислительным структурированием смолисто-асфальтеновых компонентов кислородом воздуха. Промышленная реализация была направлена на проверку воспроизводимости разработанного процесса при переработке высоковязкого коллоидно-неустойчивого сырья и получение КОГГ с температурой размягчения не ниже 115 °С при ограничении коксообразования. Дистиллятную часть при этом возвращают в технологический цикл нефтепереработки.

Трехмерная модель промышленной установки представлена на рисунке 4.5, принципиальная технологическая схема – на рисунке 4.6, общий вид промышленной установки в период пусконаладочных работ – на рисунке 4.7 [91].

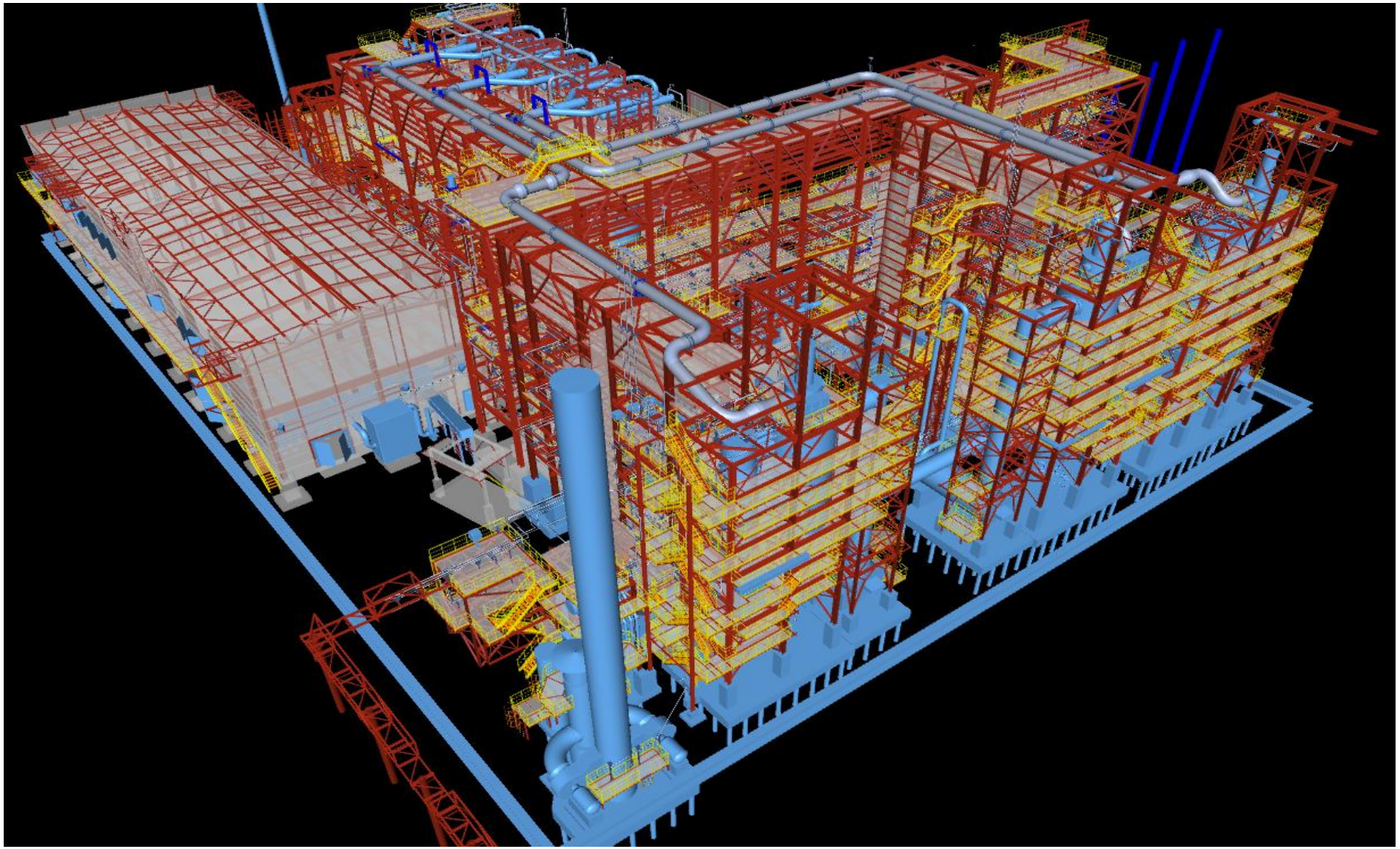


Рисунок 4.5 – 3D-модель установки МВВР

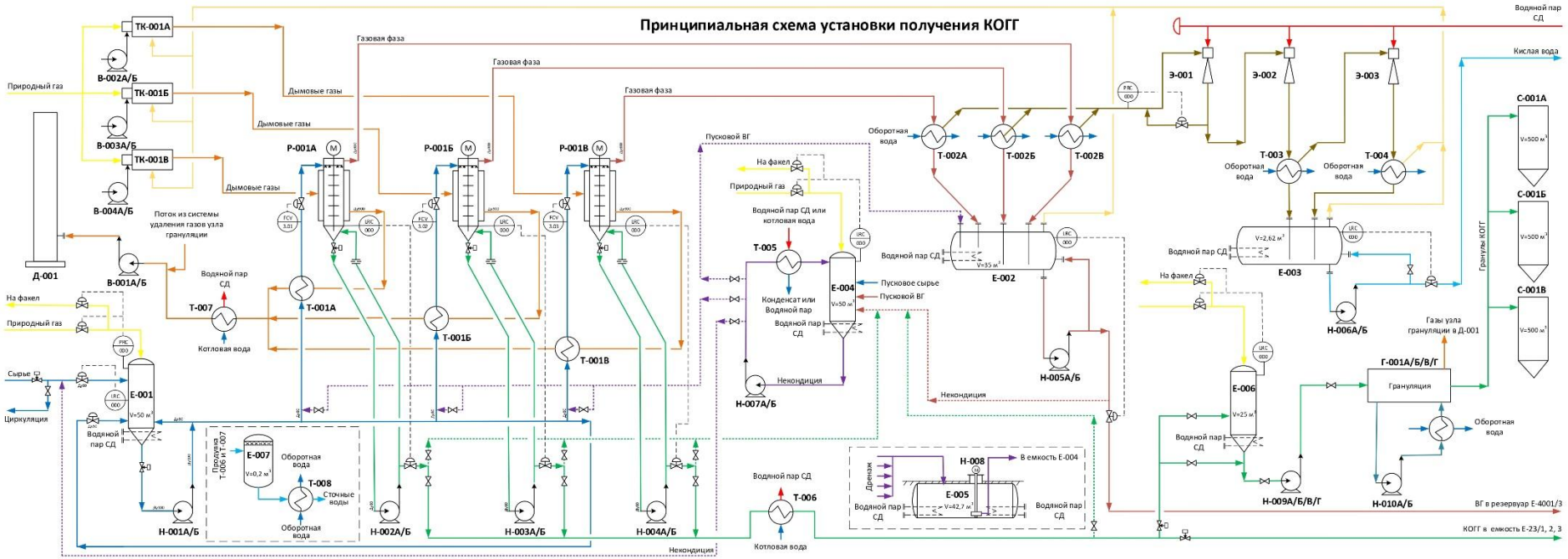


Рисунок 4.6 – Принципиальная схема установки МВВР по переработке остаточного продукта гидрокрекинга гудрона

Е–001 – сырьевая емкость; Н–001А/Б – насос подачи сырья; Н–002–007А/Б, Н–008, Н–009А/Б/В/Г, Н–010А/Б – насосы; Т–001А/Б/В – теплообменники нагрева сырья дымовыми газами; Т–006, Т–007 – парогенераторы; Т–008, Т–009 – теплообменники; Т–002А/Б/В, Т–003, Т–004 – конденсаторы; Т–005 – подогреватель; Р–001А/Б/В – механические высокотемпературные вакуумные реакторы; Е–007 – емкость продувки парогенераторов; Е–002 – емкость вакуумного дистиллята; Е–003 – барометрическая емкость вакуумной системы; Е–004 – емкость пускового сырья и некондиционного продукта; Е–005 – дренажная емкость; Е–006 – емкость КОГГ перед гранулированием; Г–001А/Б/Г/Д – грануляторы; С–001А/Б/В – силосы; В–002–004А/Б – воздуходувки подачи воздуха в топочные камеры; ТК–001А/Б/В – топочные камеры; Д–001 – дымовая труба; В–001А/Б – дымососы; Э–001–003 – паровые эжекторы



Рисунок 4.7 – Промышленная установка МВВР на этапе пусконаладочных работ

Как видно из рисунков 4.5–4.7, промышленная установка построена по трехниточной схеме и включает подготовку и нагрев ОПГГ, тонкопленочное вакуумное концентрирование с окислением, конденсацию дистиллятной фракции, охлаждение и гранулирование КОГГ. Две технологические нитки работают параллельно, третья находится в горячем резерве, обеспечивая непрерывную эксплуатацию при выводе отдельного реактора из работы.

Сырьем служит неконвертированный остаток гидрокрекинга гудрона S–161, поступающий из кубовой части колонны К–201 установки TAIFCOMBI. Поток с расходом до 30 т/ч и температурой около 260 °C насосом Н–206 направляется в сырьевую емкость Е–001. Расход S–161 превышает выход ОПГГ по таблице 2.1 за счет разбавителей, вводимых в кубовый продукт колонны К–201 при получении товарного аналога мазута. Для предотвращения осаждения механических примесей предусмотрена рециркуляция сырья.

Из емкости Е–001 остаточный продукт насосами Н–001А/Б подается в теплообменники Т–001А/Б/В, где нагревается дымовыми газами топочных камер ТК–001А/Б/В до температуры около 310 °C. Предварительный нагрев

снижает вязкость сырья и обеспечивает его равномерное распределение в реакторах Р–001А/Б/В.

Основное преобразование ОПГГ протекает в механических высокотемпературных вакуумных реакторах при формировании непрерывно обновляемой тонкой пленки, глубоком вакууме и дозированной подаче воздуха [92]. Вакуум обеспечивает удаление дистиллятных компонентов при пониженной температуре, а окисление способствует структурированию смолисто-асфальтеновой части за счет образования кислородсодержащих функциональных групп и последующего формирования межмолекулярных связей по реакциям 1.22–1.26, рассмотренным в разделе 1.6. Такое сочетание механизмов позволяет достигать требуемой температуры размягчения КОГГ без перехода к температурным условиям интенсивного образования карбенов, карбоидов и кокса.

Температура стенок реакторов в диапазоне 315–450 °С поддерживается дымовыми газами, поступающими из топочных камер ТК–001А/Б/В. После передачи теплоты реакторам дымовые газы последовательно используют для предварительного нагрева сырья в Т–001А/Б/В и получения пара в парогенераторе Т–007, после чего выводят дымососами В–001А/Б через дымовую трубу Д–001. Последовательное использование теплоты отходящих газов снижает энергетические затраты процесса.

Пары дистиллятной фракции отводятся из верхней части реакторов и конденсируются в теплообменниках Т–002А/Б/В. Вакуумный дистиллят поступает в емкость Е–002, после чего насосами Н–005А/Б направляется в резервуар вакуумного газойля Е–4001/3 для последующего вовлечения в сырье каталитического крекинга. Несконденсированные газы поступают в трехступенчатую пароэжекционную систему поддержания вакуума. Конденсат водяного пара собирается в Е–003 и направляется на очистку кислых стоков, углеводородные газы возвращаются на дожиг в топочные камеры.

КОГГ насосами Н–002А/Б, Н–003А/Б и Н–004А/Б направляется в парогенератор Т–006 для охлаждения приблизительно до 280 °С, а затем через буферную емкость Е–006 поступает на гранулирование. Узел включает четыре конвейерно-ленточных гранулятора, три из которых находятся в работе, один – в резерве. При охлаждении примерно до 60 °С КОГГ формируется в твердые пластины, пригодные для хранения и транспортирования. Продукт может отгружаться железнодорожным и автомобильным транспортом либо упаковываться в мягкие контейнеры типа «биг-бэг» [93].

Для пусковых операций и возврата некондиционного продукта предусмотрены емкость Е–004 и насосы Н–007А/Б. Дренажные потоки собираются в Е–005 и насосом Н–008 возвращаются в технологическую схему либо направляются на дальнейшую переработку.

После пусконаладочного периода установку перевели в промышленную эксплуатацию. Накопленные данные использовали для оценки устойчивости процесса, определения рабочих диапазонов технологических параметров и их влияния на распределение продуктов. Усредненные материальные балансы реакторных ниток Р–001А и Р–001Б приведены в таблицах 4.4 и 4.5, параметры работы и показатели качества КОГГ – в таблице 4.6. Содержание газообразных продуктов и неучтенные потери рассчитывали по разности между суммарным приходом и учтенными расходными потоками.

Таблица 4.4 – Усредненный материальный баланс реакторной нитки Р–001А

Наименование компонентов	Приход		Наименование компонентов	Расход	
	т/ч	% масс.		т/ч	% масс.
ОПГГ (S–161)	15,90	98,45	КОГГ	7,90	48,92
Атмосферный воздух	0,25	1,55	Вакуумный дистиллят	7,80	48,30
			Газы и потери	0,45	2,78
Итого	16,15	100,00	Итого	16,15	100,00

Таблица 4.5 – Усредненный материальный баланс реакторной нитки Р–001Б

Наименование компонентов	Приход		Наименование компонентов	Расход	
	т/ч	% масс.		т/ч	% масс.
ОПГГ (S–161)	11,70	98,24	КОГГ	6,00	50,38
Атмосферный воздух	0,21	1,76	Вакуумный дистиллят	5,50	46,18
			Газы и потери	0,41	3,44
Итого	11,91	100,00	Итого	11,91	100,00

Таблица 4.6 – Усредненные технологические параметры работы реакторных ниток МВВР и качество КОГГ

Показатель	Р–001А	Р–001Б
Расход ОПГГ, т/ч	15,9	11,7
Диапазон расхода ОПГГ, т/ч	10,2–17,0	9,0–13,3
Расход воздуха, т/ч	0,25	0,21
Выход КОГГ относительно ОПГГ, % масс.	49,7	51,3
Выход вакуумного дистиллята относительно ОПГГ, % масс.	49,1	47,0
Остаточное давление, мм рт. ст.	10,1	6,4
Диапазон остаточного давления, мм рт. ст.	2,8–20,7	1,2–19,2
Температура продукта на выходе из реактора, °С	321	320
Температура размягчения КОГГ по КиШ, °С	115,0	112,5

Как показывают данные таблиц 4.4–4.6, изменение производительности реакторных ниток практически не влияет на соотношение основных продуктов. Выход КОГГ относительно перерабатываемого ОПГГ составляет 49,7–51,3 % масс., вакуумного дистиллята – 47,0–49,1 % масс. Для Р–001А средняя температура размягчения КОГГ достигает 115,0 °С, для Р–001Б – 112,5 °С. Более низкое среднее значение для Р–001Б обусловлено включением

в массив данных пусковых и переходных режимов. При установившейся работе, требуемой глубине вакуума и заданном расходе воздуха температура размягчения КОГГ составляет не менее 115 °С. Сопоставимое распределение продуктов на двух нитках при различной производительности подтверждает воспроизводимость процесса в промышленном масштабе [92].

Удельный расход воздуха в промышленном реакторе составляет 1,6–1,8 % от массы сырья против 3,0 % на пилотной установке при сопоставимой температуре размягчения КОГГ. Такое различие связано с изменением условий массопередачи кислорода. Цилиндрическая часть промышленного реактора имеет высоту 9000 мм, а ротор включает 18 секций, вследствие чего пленка многократно обновляется при увеличенной продолжительности контакта газовой и жидкой фаз. Более полное использование кислорода позволяет достигать требуемой степени окислительного структурирования при меньшем удельном расходе воздуха. Это согласуется и с материальными балансами: доля газов и потерь снижается с 8 % масс. на пилотной установке до 2,8–3,4 % масс. в промышленном процессе.

Промышленная эксплуатация подтвердила возможность устойчивой переработки ОПГГ с получением приблизительно равных количеств КОГГ и вакуумного дистиллята. Разработанный способ переработки тяжелого нефтяного сырья и технологическая система получения и применения концентрированного остатка защищены патентами Российской Федерации и Евразийского патентного ведомства [93–95]. Дальнейшее развитие технологии предусматривает переход от потока S–161 к остатку гидрокрекинга S–181. Такое решение позволяет рассматривать возможность исключения секции удаления отработанной угольной добавки и вакуумного блока из существующей технологической схемы, что сокращает число стадий переработки и соответствующие эксплуатационные затраты.

4.3 Моделирование процесса переработки остаточного продукта гидрокрекинга гудрона в механическом высокотемпературном вакуумном реакторе

Результаты пилотных исследований МВВР, представленные в разделе 4.1, позволили установить диапазоны технологических параметров, при которых достигается требуемое качество КОГГ при устойчивой работе оборудования. Полученные экспериментальные данные использовали для построения расчетной модели и последующего масштабирования процесса.

Исходными данными для моделирования служили фракционный состав ОПГГ, определенный методом ASTM D1160 при абсолютном давлении 13 мбар, и его физико-химические характеристики. Результаты экспериментальной разгонки приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Фракционный состав ОПГГ по ASTM D1160 при абсолютном давлении 13 мбар

Доля отгона, % об.	Температура паров, °С	Атмосферная эквивалентная температура, °С	Температура жидкости, °С
0,0	151,9	292,2	231,2
5,0	210,9	362,4	255,4
10,0	236,3	392,2	270,2
20,0	262,0	421,9	289,9
30,0	281,9	444,7	308,0
40,0	301,3	466,6	326,1
50,0	321,0	488,9	346,5
60,0	346,7	517,6	374,7
65,7	364,7	537,5	400,1

Как следует из данных таблицы 4.7, увеличение доли отгона сопровождается последовательным смещением температур кипения в высокотемпературную область. При переходе от 5,0 к 50,0 % об. отгона атмосферная эквивалентная температура возрастает с 362,4 до 488,9 °С, а при максимальной экспериментально достигнутой доле отгона 65,7 % об. составляет 537,5 °С. Одновременно температура жидкой фазы повышается до 400,1 °С. Полученные результаты указывают на присутствие в ОПГГ значительной доли высококипящих компонентов, которые при концентрировании остаются в жидкой фазе и формируют КОГГ.

Моделирование тонкопленочного вакуумного концентрирования выполняли в программном комплексе Aspen HYSYS. Расчетную модель формировали применительно к условиям пилотной установки, а ее адекватность оценивали сопоставлением расчетных и экспериментальных данных по температурному режиму, степени испарения сырья, выходу дистиллятной фракции и характеристикам концентрированного остатка. После верификации модель использовали для расчета промышленного процесса с учетом заданной производительности и технологических ограничений оборудования [96–98].

При настройке модели использовали характеристики конкретной партии ОПГГ (S–161), по плотности и коксуемости совпадающие с усредненными показателями таблицы 2.2. Свойства отдельных партий изменяются в зависимости от состава сырья установки TAIFCOMBI и количества вводимых разбавителей. Для исследованной партии плотность при 20 °С составляла 1065,2 кг/м^3, температура размягчения по КиШ – 37 °С, содержание асфальтенов – 8,9 % масс., коксуемость по Конрадсону – 23,1 % масс., массовая доля серы – 2,2 % масс., зольность – 0,12 % масс., температура вспышки в открытом тигле – 213 °С, условная вязкость при 80 °С – 217 град. ВУ.

Экспериментальная разгонка характеризовала часть ОПГГ, выкипающую при температуре жидкой фазы до 400 °С и абсолютном

давлении 13 мбар. Для математического описания более высококипящей части сырья в модель ввели гипотетические компоненты. Их свойства и температурные интервалы кипения задавали путем экстраполяции данных по мальтенам и асфальтенам, использованных в базовом проекте процесса TAIFCOMBI [99–101]. Введение гипотетических компонентов обеспечило расчетное представление тяжелой части ОПГГ, непосредственно определяющей степень концентрирования и выход КОГГ.

На основании сформированного компонентного состава рассчитаны кривые истинных температур кипения и разгонки по ASTM D1160. Полученные зависимости представлены на рисунке 4.8.

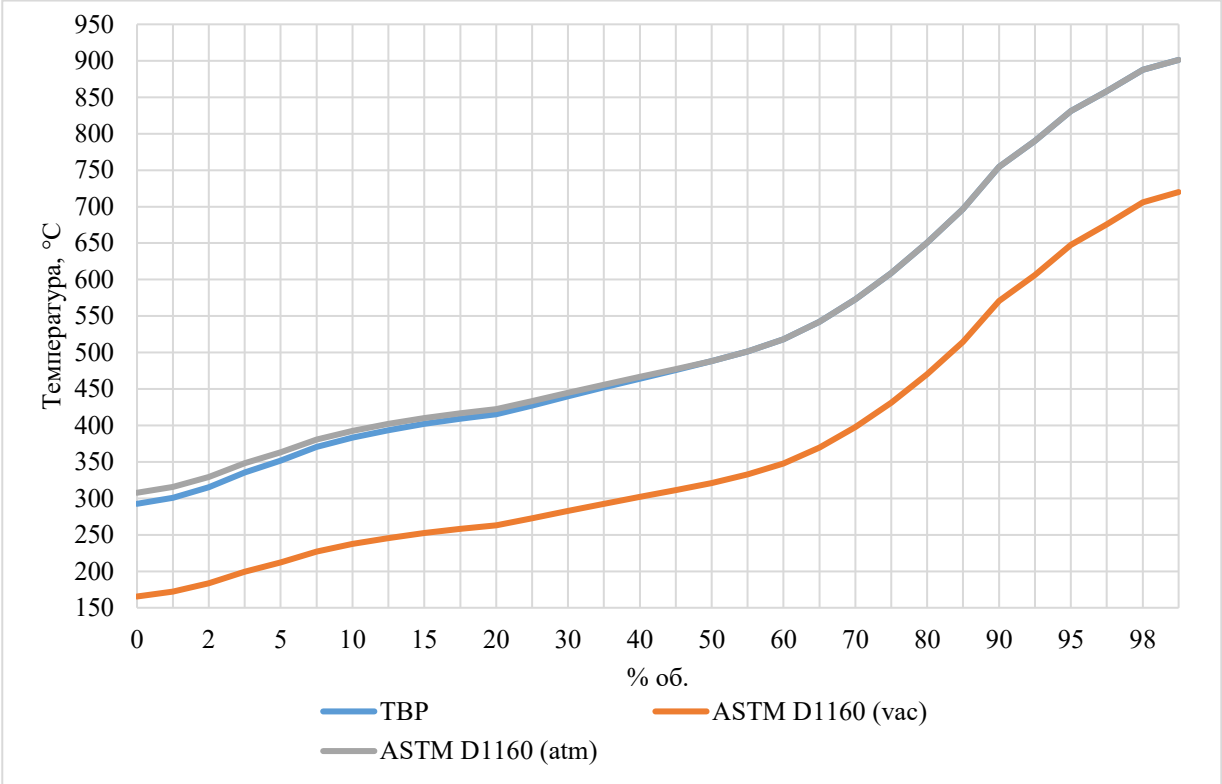


Рисунок 4.8 – Расчетные кривые разгонки ОПГГ по ASTM D1160 и истинным температурам кипения

Сопоставление расчетной и экспериментальной кривых показало удовлетворительное соответствие в исследованном диапазоне отгона. Это позволило использовать сформированную модель для анализа влияния остаточного давления и температуры процесса на испарение дистиллятных

компонентов и степень концентрирования тяжелой части сырья. Зависимость температур однократного испарения ОПГГ от остаточного давления представлена на рисунке 4.9.

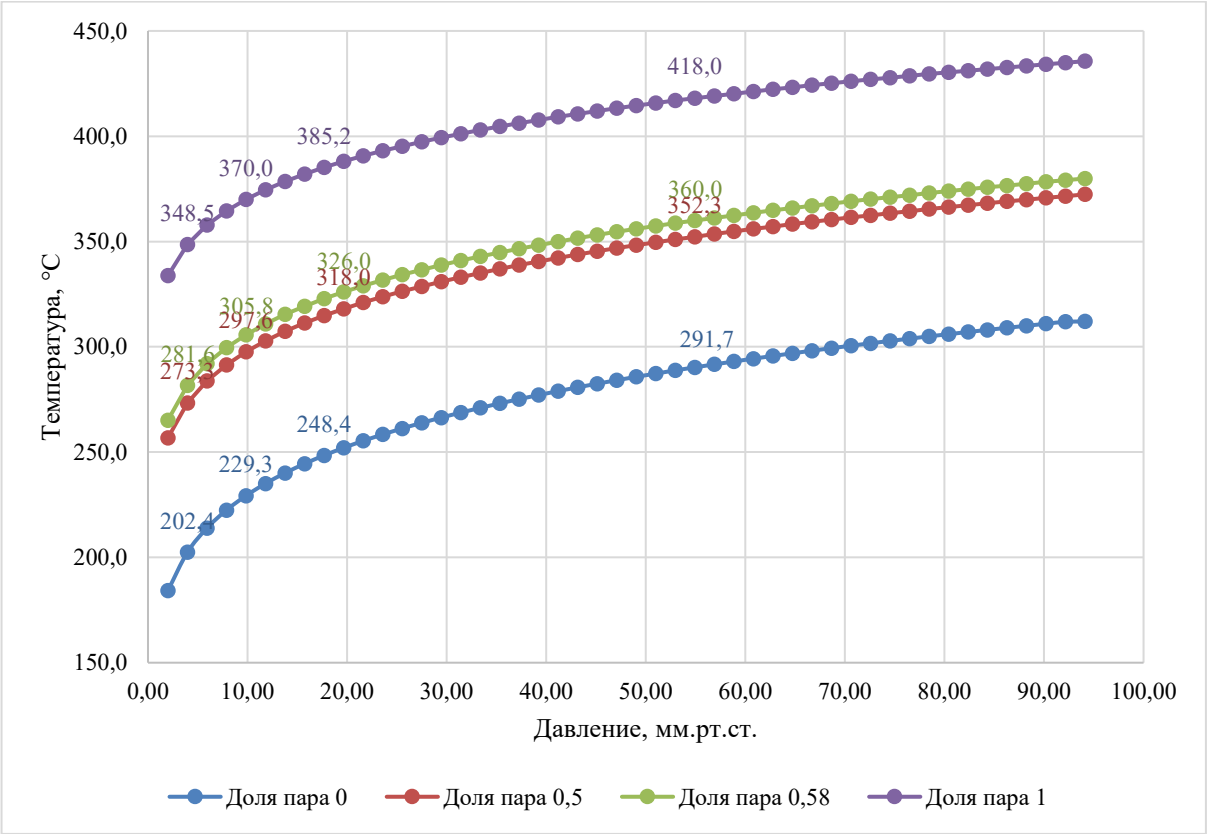


Рисунок 4.9 – Влияние остаточного давления на температуры однократного испарения ОПГГ при доле пара 0; 0,5; 0,58 и 1

Как видно из рисунка 4.9, снижение остаточного давления приводит к смещению температур начала кипения всех рассматриваемых фракций ОПГГ в область более низких значений. Наиболее выраженный эффект наблюдается в диапазоне глубокого вакуума. При уменьшении давления с 55 до 3,8 мм рт. ст. температура начала однократного испарения (доля пара 0) снижается с 291,7 до 202,4 °С, а температура конца однократного испарения (доля пара 1) – с 418,0 до 348,5 °С. Для промежуточных состояний с долей пара 0,5 и 0,58 при давлении около 55 мм рт. ст. расчетные температуры составляют 352,3 и 360,0 °С соответственно, тогда как при снижении давления до 3,8 мм рт. ст. они уменьшаются до 273,3 и 281,6 °С.

Представленные на рисунке 4.9 зависимости подтверждают, что углубление вакуума позволяет интенсифицировать испарение дистиллятных компонентов без соответствующего повышения температуры процесса. Для ОПГГ это имеет принципиальное значение, поскольку уменьшение теплового воздействия ограничивает развитие термических превращений высокомолекулярной части сырья. Таким образом, глубокий вакуум обеспечивает необходимую степень концентрирования ОПГГ при меньшей температурной нагрузке и снижает вероятность интенсивного коксообразования.

Степень концентрирования ОПГГ должна обеспечивать не только требуемую температуру размягчения КОГГ, но и ограничение содержания летучих веществ. Для потенциальных направлений применения данного продукта их содержание не должно превышать 60 % масс. По результатам лабораторных и пилотных исследований установлена взаимосвязь между содержанием летучих веществ и температурой размягчения КОГГ по КиШ, представленная на рисунке 4.10.

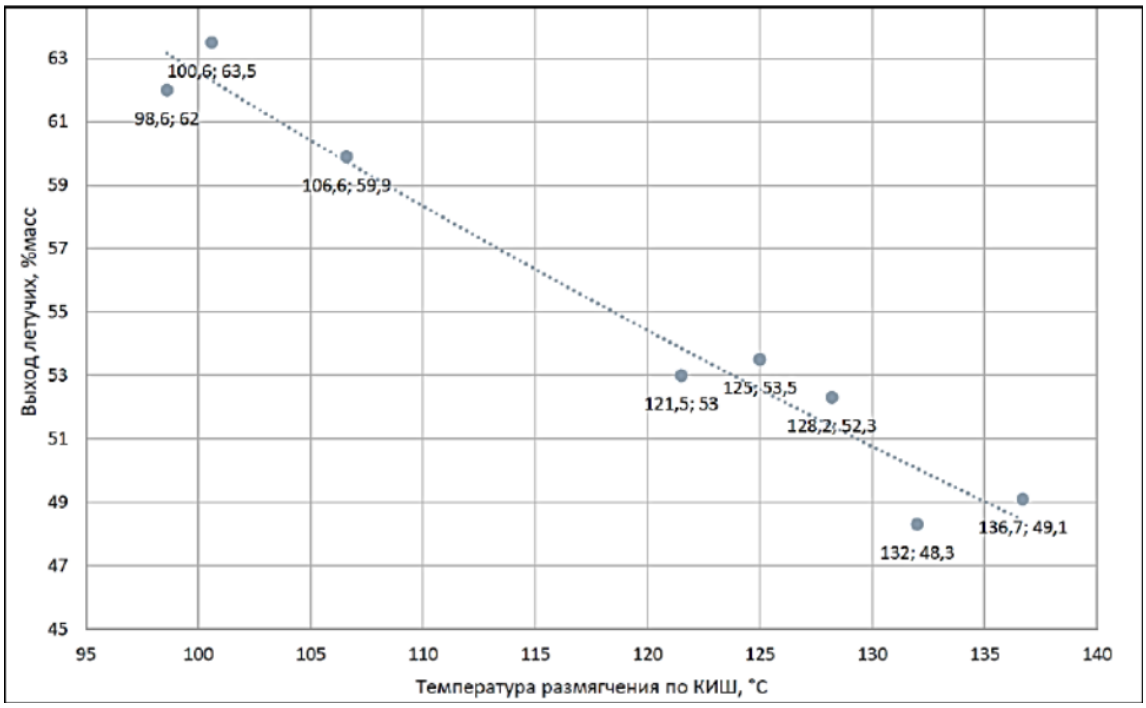


Рисунок 4.10 – Зависимость содержания летучих веществ в КОГГ от температуры размягчения по КиШ

Как следует из рисунка 4.10, увеличение температуры размягчения КОГГ сопровождается закономерным снижением содержания летучих веществ. Уровень не более 60 % масс. достигается при температуре размягчения около 107 °С. Принятое для промышленного процесса значение КиШ не ниже 115 °С обеспечивает более глубокое удаление дистиллятных компонентов и формирование КОГГ с содержанием летучих веществ ниже установленного предельного уровня.

Зависимость, представленная на рисунке 4.10, позволяет рассматривать температуру размягчения по КиШ одновременно как характеристику качества КОГГ и косвенный показатель глубины концентрирования ОПГГ. В технологическом процессе данный параметр может использоваться для оценки соответствия режима требуемой степени удаления дистиллятной части при регулировании остаточного давления и температуры стенки реактора.

Таким образом, сформированная расчетная модель описывает фракционное разделение ОПГГ в условиях глубокого вакуума и устанавливает взаимосвязь между остаточным давлением, температурным режимом и глубиной удаления дистиллятных компонентов. Расчеты показали возможность достижения требуемой степени концентрирования при ограничении температуры процесса, что снижает вероятность развития термических превращений высокомолекулярной части ОПГГ. Установленные расчетные закономерности совместно с результатами пилотных испытаний использованы при определении рабочих параметров и разработке конструктивного исполнения промышленного реактора МВВР.

4.4 Конструктивные особенности и промышленная реализация механического высокотемпературного вакуумного реактора

Ключевым элементом разработанной технологии является механический высокотемпературный вакуумный реактор, представляющий

собой вертикальный цилиндрический аппарат переменного сечения с коническим днищем.

Применение серийных тонкопленочных аппаратов для переработки ОПГГ ограничено сочетанием высокой вязкости сырья, присутствия асфальтенов и твердых дисперсных компонентов, а также изменением состава продукта по мере удаления дистиллятной части. Концентрирование сопровождается увеличением доли высокомолекулярных компонентов и склонности продукта к образованию отложений на поверхности нагрева, особенно при повышении температуры. Поэтому конструкция аппарата должна обеспечивать устойчивую работу с высоковязким сырьем в условиях глубокого вакуума и повышенных температур, равномерное распределение ОПГГ по поверхности нагрева и непрерывное механическое обновление пленки.

С учетом указанных требований разработан МВВР, позволяющий совместить в одном аппарате высокотемпературное вакуумное концентрирование и окисление ОПГГ. Вращающийся ротор обеспечивает механическое распределение высоковязкого продукта и непрерывное обновление тонкой пленки, что интенсифицирует тепло- и массообмен, сокращает продолжительность контакта концентрированного остатка с нагретой поверхностью и снижает вероятность локального перегрева. Подача воздуха непосредственно в рабочую зону обеспечивает окислительное структурирование смолисто-асфальтеновой части одновременно с удалением дистиллятных компонентов. Таким образом, конструктивной особенностью МВВР является возможность реализации совмещенного процесса при глубоком вакууме и повышенной температуре поверхности нагрева.

При проектировании промышленного МВВР учитывали результаты пилотных испытаний, согласно которым для поддержания температуры стенки реактора около 400 °С температура дымовых газов на входе в рубашку обогрева должна составлять порядка 650 °С [102, 103]. Электрический нагрев позволяет обеспечить требуемый температурный режим, однако

характеризуется более высокими эксплуатационными затратами. Расчетные годовые затраты для двух реакторов составляют 56,95 млн руб. при электрообогреве и 39,75 млн руб. при использовании газового обогрева. Таким образом, применение дымовых газов снижает затраты на нагрев приблизительно на 30 %. Полученные результаты определили выбор газового обогрева и разработку оригинальной конструкции МВВР, защищенной патентом.

Принципиальная схема МВВР и продольный разрез разработанного реактора представлены на рисунках 4.11 и 4.12 соответственно.

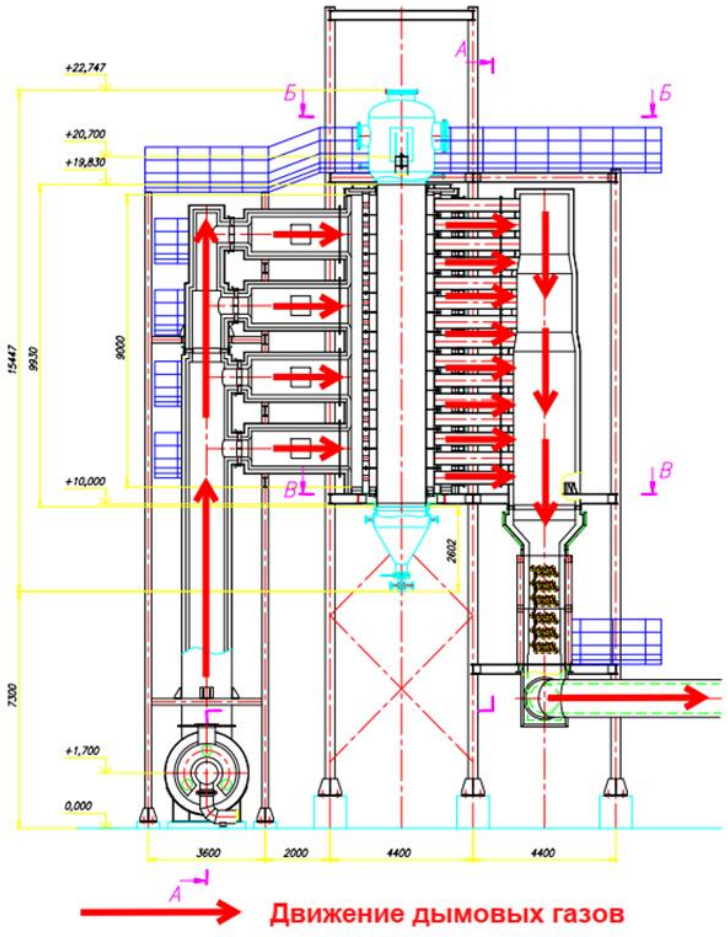


Рисунок 4.11 – Принципиальная схема МВВР

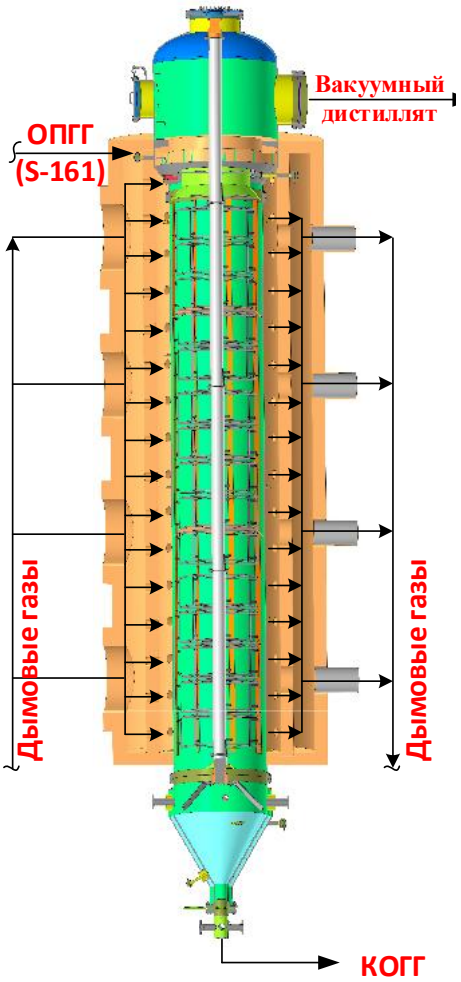


Рисунок 4.12 – Схема МВВР

Как видно из рисунков 4.11 и 4.12, конструкция МВВР объединяет систему распределения сырья, вращающийся ротор со скребковыми

элементами, обогреваемую рабочую поверхность, узлы отвода паровой фазы и концентрированного продукта, а также подачу воздуха в нижнюю часть аппарата. Внутренний металлический корпус реактора диаметром 1500 мм размещен в двустенной футерованной рубашке. Нагрев стенки до 315–450 °C осуществляется за счет конвективного теплообмена с дымовыми газами, последовательно проходящими через наружную и внутреннюю полости рубашки. Два футерованных корпуса и перфорированный распределительный элемент обеспечивают распределение потока дымовых газов по периметру и высоте аппарата, снижая температурную неоднородность поверхности нагрева [104].

Исходный ОПГГ поступает через входной конус-распределитель, предназначенный для его равномерного распределения по периметру внутренней поверхности реактора перед поступлением в рабочую зону. Конструкция распределителя представлена на рисунке 4.13.

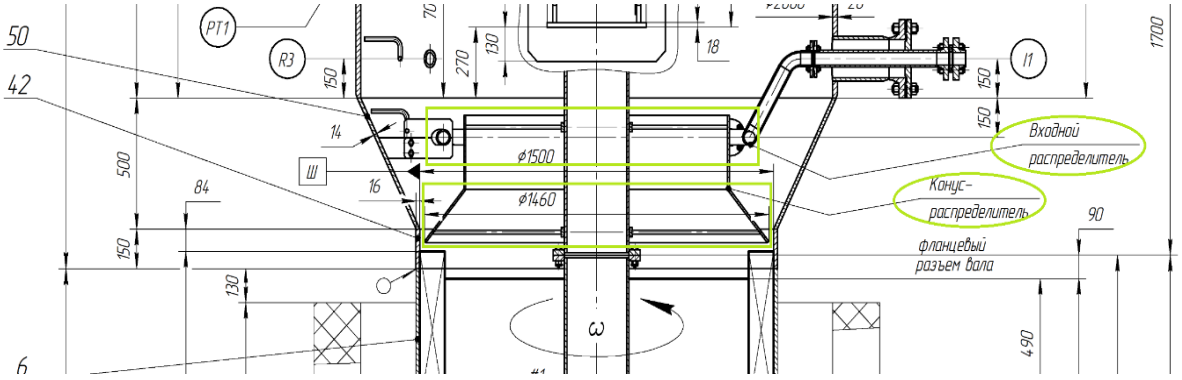


Рисунок 4.13 – Входной конус-распределитель

Как показано на рисунке 4.13, геометрия входного конуса обеспечивает распределение поступающего потока ОПГГ по периметру аппарата до его контакта с основной поверхностью нагрева. Это ограничивает локальное накопление высоковязкого сырья и создает условия для последующего формирования пленки с равномерной толщиной.

Формирование и непрерывное обновление тонкой пленки обеспечиваются вращающимся ротором со скребковыми элементами. Общий

вид ротора и конструкция его рабочей секции представлены на рисунках 4.14 и 4.15.

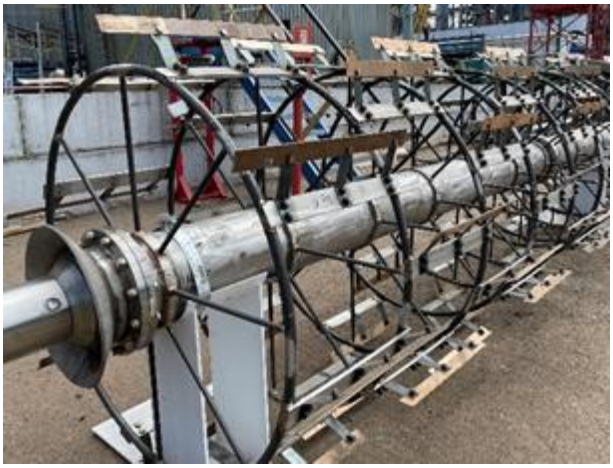


Рисунок 4.14 – Ротор МВВР

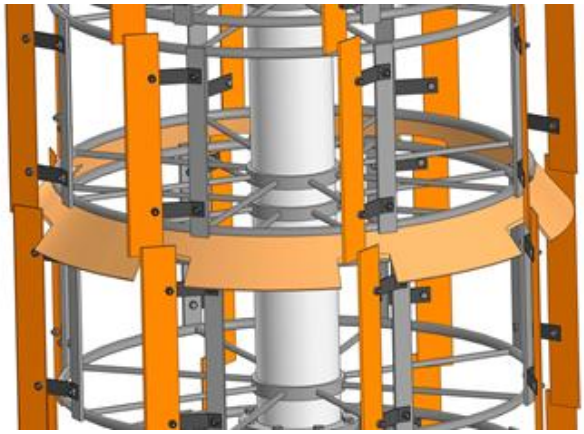


Рисунок 4.15 – Секция скребковых элементов ротора

Как видно из рисунков 4.14 и 4.15, секционное расположение скребковых элементов обеспечивает многократное перераспределение ОПГГ по мере его движения вдоль нагреваемой поверхности. Механическое обновление пленки уменьшает ее толщину, интенсифицирует тепло- и массоперенос и сокращает продолжительность контакта высокомолекулярных компонентов с нагретой стенкой. Одновременно скребковые элементы препятствуют накоплению отложений на поверхности теплообмена, что особенно важно при концентрировании ОПГГ, склонного к образованию карбенов, карбоидов и кокса.

В нижней части реактора предусмотрена линия подачи воздуха, обеспечивающая окисление продукта непосредственно в тонкой пленке и получение КОГГ с температурой размягчения не ниже 115 °С при температуре греющей стенки не выше 360 °С. Как показано в разделе 4.1, достижение сопоставимой температуры размягчения только за счет вакуумного концентрирования требовало повышения температуры стенки до 470–471 °С и сопровождалось интенсивным коксообразованием. Таким образом, окислительное структурирование позволяет снизить необходимую

температуру стенки примерно на 110 °С и вывести процесс из области интенсивных термических превращений высокомолекулярной части ОПГГ.

Совокупность принятых конструктивных решений обеспечивает равномерное распределение высоковязкого сырья, непрерывное обновление поверхности пленки, интенсивный тепло- и массоперенос, удаление дистиллятных компонентов в условиях глубокого вакуума и окислительное структурирование концентрированного остатка при меньшей температурной нагрузке. В отличие от вакуумного концентрирования без окисления, требуемые свойства КОГГ достигаются не только за счет удаления низкомолекулярной части, но и вследствие химического преобразования смолисто-асфальтеновых компонентов по реакциям 1.22–1.25.

Разработанная конструкция МВВР реализована в составе промышленной установки производительностью 240 тыс. т/год по сырью. Результаты промышленной эксплуатации, приведенные в разделе 4.2, подтвердили устойчивость принятых технических решений при переработке остаточного продукта суспензионного гидрокрекинга высокосернистого гудрона, получаемого при конверсии сырья более 90 %. Реализация разработанного реактора обеспечила получение КОГГ требуемого качества в промышленном масштабе и позволила увеличить маржинальный доход предприятия до 8 %.

5 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОСТАТОЧНОГО ПРОДУКТА ГИДРОКРЕКИНГА

5.1 Использование вакуумного дистиллята механического высокотемпературного вакуумного реактора

Одним из продуктов переработки ОПГГ в МВВР является вакуумный дистиллят, образующийся при удалении низко- и среднекипящих компонентов исходного остатка в условиях глубокого вакуума. Данный поток представляет интерес как потенциальный компонент сырья вторичных процессов нефтепереработки, поскольку его возврат в производственный цикл обеспечивает комплексное использование продуктов переработки ОПГГ без образования дополнительного побочного продукта, требующего отдельной реализации.

В процессе тонкопленочного вакуумного концентрирования в дистиллят преимущественно переходят мальтеновые компоненты ОПГГ, способные испаряться при принятом сочетании температуры и остаточного давления, тогда как асфальтены и наиболее высококонденсированные структуры концентрируются в КОГГ. Вместе с тем происхождение дистиллята из ОПГГ обусловливает отличие его состава от прямогонных дистиллятных фракций, что необходимо учитывать при выборе направления последующей переработки.

В качестве такого направления рассматривали вовлечение дистиллята МВВР в сырье каталитического крекинга с возвратом содержащихся в нем углеводородов в нефтеперерабатывающий цикл. Возможность его использования определяли по фракционному и групповому составу и физико-химическим характеристикам. Для предварительной оценки характеристики дистиллята МВВР сопоставляли с прямогонным вакуумным газойлем установки АВТ, традиционно используемым в составе сырья данного процесса. Результаты сравнения представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Сравнение показателей дистиллята МВВР и вакуумного газойля АВТ

Наименование показателя	Дистиллят МВВР	Прямогонный ВГО с АВТ
Плотность при 20 °С, кг/м^3	977,4	920,6
Массовая доля серы, %	2,01	1,99
Кинематическая вязкость при 50 °С (122°F), мм^2/с	42,15	43,03
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	169,5	213,4
Содержание асфальтенов, % масс.	0,10	0,01
Коксуемость, % масс.	1,097	0,19
Температура застывания, °С	20,00	33,3
Температура начала кипения, °С	223,0	324
Фракционный состав, % масс.:		
- выход фракций до 360 °С	21,70	3
- выход фракций 360–530 °С	68,5	88,5
- суммарно с остатком выше 530 °С	96,80	97,5
- газы и потери	3,2	2,5
Групповой состав, % масс.:		
- насыщенные углеводороды	39,12	47,5
- ароматические углеводороды	46,61	42,5
- суммарное содержание смол и асфальтенов	14,27	10
Содержание металлов, мг/кг:		
- ванадий	1,05	0,34
- натрий	0,39	0,36
- железо	4,02	0,11
- никель	4,54	0,03

Как видно из таблицы 5.1, дистиллят МВВР и прямогонный вакуумный газойль имеют сопоставимые значения массовой доли серы и кинематической вязкости. Вместе с тем дистиллят МВВР характеризуется большей плотностью – 977,4 против 920,6 кг/м^3, повышенным содержанием ароматических углеводородов – 46,61 против 42,5 % масс., асфальтенов – 0,10 против 0,01 % масс. и большей коксуемостью – 1,097 против 0,19 % масс. Существенно различается и фракционный состав: доля компонентов, выкипающих до 360 °С, составляет 21,7 % масс. для дистиллята МВВР и 3,0 % масс. для прямогонного вакуумного газойля. Полученные характеристики позволяют рассматривать дистиллят МВВР в качестве дополнительного компонента сырья каталитического крекинга, однако повышенные ароматичность и коксуемость обусловливают необходимость экспериментального определения допустимой доли его вовлечения.

Для оценки влияния дистиллята МВВР на показатели каталитического крекинга проведены пилотные испытания. Контрольное сырье содержало 12 % масс. мазута из газового конденсата, 36 % масс. гидроочищенного вакуумного газойля процесса TAIFCOMBI и 52 % масс. прямогонного вакуумного газойля. В опытных составах часть прямогонного вакуумного газойля последовательно замещали дистиллятом МВВР, изменяя его содержание от 4 до 10 % масс.

В ходе испытаний оценивали не только глубину превращения сырья, но и распределение продуктов каталитического крекинга. В материальном балансе учитывали выход сухого и сжиженных газов, бензина, легкого и тяжелого каталитического газойля и кокса. Дополнительно определяли выход отдельных газовых фракций и компонентов, а также содержание пропилена в пропан-пропиленовой и бутиленов, включая изобутилен, в бутан-бутиленовой фракции. Такой подход позволил установить влияние увеличения доли дистиллята МВВР как на общую конверсию сырья, так и на выход и состав целевых продуктов процесса. Материальный баланс пилотных испытаний представлен в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Материальный баланс пилотных испытаний при вовлечении дистиллята МВВР в сырье

Параметр	Контрольный эксперимент	Прямогонный вакуумный газойль	Содержание вакуумного газойля / дистиллят МВВР в сырье, % масс.			
			48 / 4	44 / 8 (опыт 1)	44 / 8 (опыт 2)	42 / 10
Конверсия	77,5	72,5	77,13	76,83	77,25	74,45
Сухой газ, % масс., в том числе:	**1,20**	**1,20**	**1,20**	**1,21**	**1,23**	**1,21**
H_2, % масс.	0,1	0,1	0,10	0,10	0,12	0,12
C_1, % масс.	0,5	0,4	0,45	0,45	0,47	0,50
Сжиженные газы, % масс., в том числе:	**17,60**	**23,00**	**17,51**	**17,60**	**18,24**	**15,79**
ППФ (C_3–C_3=), % масс.:	5,1	8	5,07	5,30	5,58	4,70
C_3=, % масс. от сырья	4,41	7,01	4,38	4,51	4,63	3,91
Расчетное содержание C_3= в ППФ, %	86,47	87,63	86,39	85,09	82,97	83,19
ББФ (C_4–C_4=), % масс.:	12,5	15	12,44	12,30	12,66	11,09
∑C_4=, % масс. от сырья	7,84	9,82	7,77	7,64	7,80	6,85
Расчетное содержание ∑C_4= в ББФ, %	62,72	65,47	62,46	62,11	61,61	61,77
i–C_4=, % масс. от сырья	4,05	5,29	4,04	3,92	4,02	3,52
Расчетное содержание i–C_4= в ББФ, %	32,40	35,27	32,48	31,87	31,75	31,74
Бензин, % масс.	**56,60**	**45,90**	**56,32**	**55,72**	**55,73**	**55,35**
ЛКГ, % масс.	**15,00**	**15,90**	**15,13**	**15,34**	**14,95**	**14,49**
ТКГ, % масс.	**7,50**	**11,60**	**7,74**	**7,83**	**7,80**	**11,06**
Кокс, % масс.	**2,10**	**2,40**	**2,10**	**2,30**	**2,05**	**2,10**
Итого	**100,00**	**100,00**	**100,00**	**100,00**	**100,00**	**100,00**

Как показывают данные таблицы 5.2, при вовлечении 4 % масс. дистиллята МВВР материальный баланс процесса практически не изменяется: конверсия составляет 77,13 % против 77,50 % в контрольном опыте, выход бензина – 56,32 против 56,60 % масс., кокса – 2,10 % масс. в обоих случаях, что свидетельствует об отсутствии существенного влияния на глубину превращения сырья и выход основных продуктов.

При увеличении содержания дистиллята до 8–10 % масс. влияние его свойств становится более выраженным: конверсия изменяется в диапазоне 74,45–77,25 %, выход бензина – 55,35–55,73 % масс., а выход кокса достигает 2,30 % масс. Наблюдаемые изменения согласуются с повышенными ароматичностью и коксуемостью дистиллята МВВР (таблица 5.1) и ограничивают долю его вовлечения без ухудшения технологических показателей процесса.

Экономическая оценка показала целесообразность возврата дистиллята МВВР в процесс каталитического крекинга. При стоимости прямогонного вакуумного газойля около 35 тыс. руб./т и дистиллята МВВР около 14 тыс. руб./т расчетный дополнительный экономический эффект с учетом изменения технологических показателей составляет около 50 млн руб. в месяц. По совокупности технологических и экономических показателей рациональное содержание дистиллята МВВР в сырье каталитического крекинга составляет 4–5 % масс., что обеспечивает сохранение конверсии и выхода основных целевых продуктов на уровне контрольного сырья при положительном экономическом эффекте.

5.2 Применение концентрированного остатка гидрокрекинга гудрона в качестве альтернативы каменноугольному пеку в производстве алюминия

Вторым товарным продуктом разработанного процесса является КОГГ с температурой размягчения не ниже 115 °С. Сочетание высокой температуры

размягчения, значительного выхода коксового остатка и развитой ароматической структуры определило возможность его рассмотрения в качестве нефтяного связующего, альтернативного каменноугольному пеку [105].

При производстве алюминия электродный пек используется в качестве связующего углеродной анодной массы. На 1 т алюминия расходуется около 1,93 т глинозема, 0,35–0,36 т прокаленного нефтяного кокса и 0,150–0,155 т пека. Расход основных видов сырья приведен в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Расход основных видов сырья при производстве 1 т алюминия

Вид сырья	Расход на 1 т алюминия, т
Глинозем (Al_2O_3)	1,925–1,940
Нефтяной кокс прокаленный	0,350–0,360
Каменноугольный пек	0,150–0,155
Фтористый алюминий	0,020–0,040

Как видно из таблицы 5.3, расход пека составляет 0,150–0,155 т на 1 т производимого алюминия. В составе анодной массы он обеспечивает связывание частиц прокаленного нефтяного кокса и формирование после обжига углеродного каркаса. Поэтому возможность использования альтернативного связующего определяется совокупностью показателей, характеризующих его технологические свойства при приготовлении и термообработке анодной массы [106, 107].

Возможность применения КОГГ в данном качестве исследована специалистами ПАО «РУСАЛ» на опытных и опытно-промышленных партиях продукта, полученного на установке МВВР. При оценке учитывали температуру размягчения, динамическую вязкость, смачиваемость и выход коксового остатка, а также содержание летучих веществ, компонентов, нерастворимых в толуоле и хинолине, серы, золы и бенз(а)пирена. Результаты сравнительной оценки представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Сравнение показателей каменноугольного и нефтяного пека

Показатель	КОГГ	Товарный каменноугольный пек
Температура размягчения по чашке и шару на аппарате Меттлера, °С	116–136 (типовое 118)	104–120
Вязкость динамическая при 185 °С, сП	462–801 (типовое 690)	300–1 100
Массовая доля летучих веществ, %	53–57 (типовое 55)	51–59
Коксовый остаток, %	57–70 (типовое 62,3)	55–62
Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле (α-фракция), %	9–16 (типовое 14)	24–36
Массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине (α_1-фракция), %	1–4 (типовое 3)	3–15
Зольность, %	0,2–0,7 (типовое 0,3)	≤0,3
Выход дистиллята до 360 °С, %	2,6–7,2	≤8,0
Действительная плотность, г/см^3	1,2	≥1,30
Смачиваемость при 200 °С, отн. ед.	0,9–1,8 (типовое 1,5)	≥0,8
Массовая доля общей серы, %	2,1–2,3 (типовое 2,16)	≤0,7
Массовая доля натрия, %	0,024	–
Массовая доля бенз(а)пирена, %	≤0,008	0,11–0,84
После термостабилизации		
Вязкость при 185 °С, сП	410–750	–
Температура размягчения по чашке и шару на аппарате Меттлера, °С	115–134	–

Как видно из таблицы 5.4, КОГГ [108] по основным технологически значимым характеристикам сопоставим с каменноугольным пеком. Температура размягчения опытных и опытно-промышленных партий составляет 116–136 °С при типовом значении 118 °С, динамическая вязкость при 185 °С – 462–801 сП, а массовая доля летучих веществ – 53–57 %. Выход коксового остатка достигает 57–70 % при диапазоне 55–62 % для каменноугольного пека. Смачиваемость КОГГ составляет 0,9–1,8 отн. ед. при требуемом значении не менее 0,8. Указанное сочетание вязкости, смачиваемости и коксуемости обеспечивает возможность распределения связующего по поверхности коксового наполнителя с последующим формированием углеродной структуры при термообработке.

Отдельного контроля требует зольность КОГГ, изменяющаяся от 0,2 до 0,7 % при типовом значении 0,3 %, поскольку для части исследованных партий она превышает значение 0,3 %, характерное для товарного каменноугольного пека. Другим ограничивающим показателем является массовая доля общей серы – 2,1–2,3 % против не более 0,7 % для сравниваемого каменноугольного пека. Повышенное содержание серы обусловлено происхождением КОГГ из остаточного продукта гидрокрекинга высокосернистого нефтяного сырья и должно учитываться при определении условий его промышленного применения.

Существенное отличие КОГГ связано с содержанием бенз(а)пирена. Согласно таблице 5.4, его массовая доля не превышает 0,008 %, тогда как для товарного каменноугольного пека приведен диапазон 0,11–0,84 %. Таким образом, содержание бенз(а)пирена в КОГГ ниже в 14–105 раз. Одновременно массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле, составляет 9–16 % против 24–36 % у каменноугольного пека, а нерастворимых в хинолине – 1–4 против 3–15 %. Полученные значения характеризуют различие структурно-группового состава нефтяного и каменноугольного связующих и подтверждают необходимость оценки КОГГ именно по совокупности показателей, определяющих его поведение в анодной массе.

Совокупность установленных характеристик КОГГ подтверждает возможность его применения в качестве углеродного связующего при производстве углеродных материалов. Помимо применения в анодной массе алюминиевых электролизеров, сочетание высокой коксуемости и связующих свойств определяет возможность его вовлечения в коксохимическую шихту в качестве спекающей добавки [109–112].

Промышленная апробация подтвердила практическую реализуемость данного направления использования КОГГ [113]. По состоянию на 2026 г. в адрес ПАО «РУСАЛ» отгружено более 26 тыс. т продукта, использованного в качестве альтернативного связующего при производстве товарного алюминия. Акты промышленного использования приведены в приложении А. Полученные результаты подтверждают возможность формирования замкнутой технологической схемы переработки ОПГГ, в которой дистиллят МВВР возвращается в нефтеперерабатывающий цикл в качестве компонента сырья каталитического крекинга, а концентрированный остаток приобретает самостоятельное товарное применение в металлургическом производстве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены комплексные исследования состава, коллоидной нестабильности и физико-химических свойств остаточных продуктов суспензионного гидрокрекинга гудрона, разработана технология их переработки методом тонкопленочной вакуумной дистилляции с окислением кислородом воздуха.

1. Установлено, что при конверсии гудрона свыше 90 % происходит снижение содержания стабилизирующих компонентов нефтяной дисперсной системы и рост индекса коллоидной нестабильности до 0,90–0,97, что приводит к потере агрегативной устойчивости остаточных продуктов суспензионного гидрокрекинга. Методом ИК-спектроскопии установлена причина нестабильности – высокая концентрация асфальтенов и несоответствие их структурно-группового состава дисперсионной среде.

2. На основании сравнительного анализа альтернативных вариантов утилизации высоковязкого ОПГГ (включая коксование, битумное производство, экстракцию и фильтрацию) и комплексных пилотных исследований показана ограниченная применимость традиционных подходов, обусловленная высоким содержанием поликонденсированных компонентов, и обосновано, что наиболее перспективной является технология совмещенного процесса тонкопленочной дистилляции в вакууме с одновременным жидкофазным окислением кислородом воздуха.

3. Разработана технология переработки нестабильного остаточного продукта суспензионного гидрокрекинга гудрона методом вакуумной дистилляции в тонкой пленке с окислением кислородом воздуха с использованием механического высокотемпературного вакуумного реактора. Показано, что совмещение вакуумного концентрирования с окислением кислородом воздуха позволило снизить необходимую температуру стенки реактора с 470 °С до уровня не выше 360 °С и предотвратить интенсивное

коксообразование при получении КОГГ с температурой размягчения не ниже 115 °С.

4. В ходе пилотных испытаний проведено сравнительное исследование двух способов обогрева реактора МВВР – электрообогрева и обогрева газовыми инфракрасными горелками. Установлено, что обогрев дымовыми газами обеспечивает требуемый температурный режим стенки реактора при затратах на нагрев примерно на 30 % ниже, чем электрообогрев. Разработанная технология апробирована на АО «ТАИФ-НК» с проектной производительностью 240 тыс. т/год по сырью. Промышленная эксплуатация установки подтвердила надежность разработанной технологии переработки нестабильных остатков суспензионного гидрокрекинга и обеспечила повышение маржинального дохода предприятия до 8 %.

5. Показано, что вовлечение дистиллята МВВР в сырье каталитического крекинга вакуумного газойля в количестве 4–5 % масс. не снижает конверсию и выход целевых продуктов. При увеличении его доли до 10 % масс. конверсия снижается до 74,45 % за счет роста выхода тяжелого каталитического газойля. Установлено, что КОГГ может использоваться как нефтяной пек и спекающая добавка для черной и цветной металлургии благодаря высокому выходу коксового остатка (62,3 % против 55–62 % у каменноугольного пека) и содержанию бенз(а)пирена не более 0,008 % масс. против 0,11–0,84 % масс. у товарного каменноугольного пека.

Результаты исследования могут применяться при разработке промышленных проектов переработки остаточных продуктов суспензионного гидрокрекинга гудрона. Дальнейшие исследования предполагается проводить в области оптимизации технологических режимов МВВР, расширения сырьевой базы перерабатываемого нефтяного сырья и компаундирования КОГГ с каменноугольными пеками для получения связующих материалов различного назначения.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АВТ – атмосферно-вакуумная трубчатка

АУ – ароматические углеводороды

ББФ – бутан-бутиленовая фракция

БНД – битум нефтяной дорожный

ВГО – вакуумный газойль

ИК – инфракрасный

ИКС – индекс коллоидной стабильности

КГПТО – комплекс глубокой переработки тяжелых остатков

КиШ – «Кольцо и Шар», метод определения температуры размягчения

КОГГ – концентрированный остаток гидрокрекинга гудрона

ЛКГ – легкий газойль каталитического крекинга

МВВР – механический высокотемпературный вакуумный реактор

НДС – нефтяная дисперсная система

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод

НУ – насыщенные углеводороды

ОПГГ – остаточный продукт гидрокрекинга гудрона

ОПИ – опытно-промышленные испытания

ППФ – пропан-пропиленовая фракция

САВ – смолисто-асфальтеновые вещества

СППД – секция противоточной промывки

ССЕ – сложная структурная единица

СУГ – сжиженные углеводородные газы

ТГК – термогидрокрекинг

ТКГ – тяжелый газойль каталитического крекинга

ТНО – тяжелые нефтяные остатки

УВ – углеводороды

УЗК – установка замедленного коксования

CCR – коксуемость по Конрадсону (Conradson Carbon Residue)

CII – индекс коллоидной нестабильности (Colloidal Instability Index)

SARA – насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, смолы и асфальтены (Saturates, Aromatics, Resins, Asphaltenes)

TLC-FID – тонкослойная хроматография с пламенно-ионизационным детектированием (Thin-Layer Chromatography-Flame Ionization Detection)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Канделаки, Т.Л. Нефтепереработка, газопереработка и нефтехимия в РФ, 2022–2035 гг. / Т.Л. Канделаки. – 29-е изд. – М. : ИнфоТЭК-КОНСАЛТ, 2023. – 922 с.

2. Анчита, Х. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы / Х. Анчита, Дж. Спейт ; пер. с англ. ; под ред. О.Ф. Глаголевой. – СПб. : Профессия, 2013. – 384 с.

3. Юзмухаметова, Р.Ф. Процессы переработки нефтяных остатков: задачи подготовки тяжелого сырья и возможности адсорбционно-контактной очистки / Р.Ф. Юзмухаметова, Р.Э. Болдушевский, П.А. Никульшин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2025. – № 6. – С. 12–27.

4. Rana, M.S. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua / M.S. Rana, V. Samano, J. Ancheyta, J.A.I. Diaz // Fuel. – 2007. – Vol. 86. – № 9. – P. 1216–1231.

5. Антонова, М.Ю. Анализ эффективности процесса гидрокрекинга тяжелого нефтяного остатка при модификации угольных добавок оксидами металлов / М.Ю. Антонова, Е.Г. Зайцева, Ю.Х. Усманова, А.Р. Давлетшин, Н.В. Лыжина, С.М. Петров, Н.Ю. Башкирцева // Вестник технологического университета. – 2025. – Т. 28. – № 9. – С. 67–72.

6. Sahu, R. A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues / R. Sahu, B.J. Song, J.S. Im, Y.P. Jeon, C.W. Lee // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2015. – Vol. 27. – P. 12–24.

7. 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. – 2021. – Vol. 288. – Art. 119686.

8. Angeles, M.J. A review of experimental procedures for heavy oil hydrocracking with dispersed catalyst / M.J. Angeles, C. Leyva, J. Ancheyta, S. Ramirez // Catalysis Today. – 2014. – Vol. 220. – P. 274–294.

9. Тыщенко, В.А., ответственный редактор. Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения (Левинтерские чтения) : тезисы докладов V Всероссийской научной конференции с международным участием, Самара, 5–6 октября 2023 г. / отв. ред. В.А. Тыщенко, Н.М. Максимов. – Самара : Самарский государственный технический университет, 2023. – 258 с.

10. Исмагилов, З.Р. Сравнительное исследование отечественных бурых углей для импортозамещения угольных добавок в технологии термо- и гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья : монография / З.Р. Исмагилов, А.К. Шигабутдинов, В.В. Пресняков, М.Р. Идрисов, А.А. Храмов, К.С. Вотолин, С.А. Созинов, Н.И. Федорова, И.Ю. Зыков, А.Н. Попова, А.П. Никитин, Л.М. Хицова ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН. – Новосибирск : Сибирское отделение РАН, 2023. – 144 с.

11. Технологический регламент цеха № 01 гидрирования твердого топлива и сернистых нефтепродуктов Комплекса глубокой переработки тяжелых остатков АО «ТАИФ-НК» : ТР-КГПТО-122-2022 : утв. 29.04.2024.

12. Технологический регламент цеха № 02 переработки продуктов гидрирования Комплекса глубокой переработки тяжелых остатков АО «ТАИФ-НК» : ТР-КГПТО-117-2022 : утв. 18.02.2022.

13. Технологический регламент цеха № 12 получения кокса пекового Комплекса глубокой переработки тяжелых остатков АО «ТАИФ-НК» : ТР-КГПТО-118-2022 : утв. 06.05.2022.

14. ГОСТ 31378–2009. Нефть. Общие технические условия. – М. : Стандартинформ, 2019. – 11 с.

15. Анчита, Х. Переработка тяжелой нефти. Реакторы и моделирование процессов / Х. Анчита ; пер. с англ. ; под ред. О.Ф. Глаголевой, В.А. Винокурова. – СПб. : Профессия, 2015. – 592 с.

16. Корнеев, Д.С. Изучение зависимости реакционной способности нефтяных асфальтенов от строения молекул методом ступенчатой

термодеструкции : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.13 / Д.С. Корнеев. – Томск, 2019. – 136 с.

17. Туманян, Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем / Б.П. Туманян. – М. : Техника, 2000. – 335 с.

18. Келбалиев, Г.И. Механика и реология нефтяных дисперсных систем / Г.И. Келбалиев, С.Р. Расулов, Д.Б. Тагиев, Г.Р. Мустафаева. – М. : Маска, 2017. – 462 с.

19. Кадиев, Х.М. Моделирование надмолекулярной структуры нефтяных дисперсных систем / Х.М. Кадиев, А.М. Гюльмалиев, М.Х. Кадиева, С.Н. Хаджиев // Нефтехимия. – 2018. – Т. 58. – № 5. – С. 558–563.

20. Пивоварова, Н.А. О свойствах и строении нефтяных дисперсных систем / Н.А. Пивоварова, Л.Б. Кириллова, М.А. Такаева, М.А. Мусаева, З.А. Мухамбетова, В.Д. Щугорев // Вестник Астраханского государственного технического университета. – 2008. – № 6. – С. 138–144.

21. Алдыяров, Т.К. Явление «несовместимости» в трубопроводном транспорте и его влияние на агрегативную устойчивость и реологию нефтесмесей / Т.К. Алдыяров, Е.С. Махмотов, А.Г. Дидух, Г.А. Габсаттарова, Л.Е. Боранбаева, М.Д. Насибулин // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2013. – № 1. – С. 58–63.

22. Злобин, А.А. Влияние фрактальной размерности асфальтеновых агрегатов на макросвойства нативной нефти / А.А. Злобин // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология, нефтегазовое и горное дело. – 2018. – Т. 17. – № 2. – С. 136–151.

23. Исламова, Г.Г. Аналитические исследования добавок активированного лигнита, гудрона, сырьевой смеси и промежуточных продуктов в процессе VCC : отчет о науч.-исслед. работе / Г.Г. Исламова, С.М. Петров, А.В. Скворцов, К.А. Мишагин, З.З. Хайруллина, Е.Н. Шунина, Ю.А. Хацринова ; Казанский национальный исследовательский технологический университет. – Казань, 2022. – 80 с.

24. Сложная структурная единица [Электронный ресурс] // 900igr.net. – Режим доступа: http://900igr.net/prezentatsii/ekonomika/KHimija-nefti-i-gaza/134-Slozhnaja-strukturnaja-edinitsa.html (дата обращения: 20.10.2025).

25. Злобин, А.А. Изучение структуры нефтяных дисперсных систем / А.А. Злобин, И.Р. Юшков // Проблемы комплексного освоения месторождений полезных ископаемых в Пермском крае : сборник материалов краевой науч.-техн. конференции. – Пермь : Изд-во Пермского государственного технического университета, 2007. – С. 32–41.

26. Мухаметзянов, И.З. Структурная организация нефтяных дисперсных систем / И.З. Мухаметзянов, И.Р. Кузеев, В.Г. Воронов, С.И. Спивак // Доклады Академии наук. – 2002. – Т. 387. – № 3. – С. 353–356.

27. Шуткова, С.А. Структурно-химические характеристики модельных молекулярных фрагментов нефтяных асфальтенов / С.А. Шуткова, М.Ю. Доломатов, С.В. Дезорцев // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52. – № 4. – С. 299–303.

28. Чукин, Г.Д. Смолы и асфальтены / Г.Д. Чукин, О.В. Мацукатов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2020. – № 12. – С. 3–10.

29. Кутлубаев, И.С. Визуализация единичных молекул асфальтенов / И.С. Кутлубаев, Т.И. Шарипов, М.Ю. Доломатов, Р.З. Бахтизин, Т.Н. Нурахметов, Ж.М. Салиходжа // Вестник Башкирского университета. – 2020. – Т. 25. – № 2. – С. 257–261.

30. Галимов, Р.А. Влияние внешних воздействий на размеры частиц нефтяных дисперсных систем / Р.А. Галимов // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 4. – С. 120–124.

31. Ганеева, Ю.М. Структурная организация асфальтенов / Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, Г.В. Романов // Доклады Академии наук. – 2009. – Т. 426. – № 5. – С. 629–631.

32. Доломатов, М.Ю. Исследование молекулярной и электронной структуры асфальтенов типа «архипелаг» / М.Ю. Доломатов, С.А. Шуткова,

М.М. Доломатова // Бутлеровские сообщения. – 2021. – Т. 65. – № 1. – С. 41–47.

33. Стреляев, А.Д. Исследование ингибирующего влияния природных нефтяных смол на процесс образования асфальтеновых агрегатов / А.Д. Стреляев, К.Б. Кривцова // Перспективы развития фундаментальных наук : сборник научных трудов XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 21–24 апреля 2020 г. – Томск : Изд-во ТУСУР, 2020. – Т. 2 : Химия. – С. 176–178.

34. Leon, O. Asphaltenes: Structural Characterization, Self-Association, and Stability Behavior / O. Leon, E. Rogel, J. Espidel, G. Torres // Energy & Fuels. – 2000. – Vol. 14. – № 1. – P. 6–10.

35. Fakher, S. Critical review of asphaltene properties and factors impacting its stability in crude oil / S. Fakher, M. Ahdaya, M. Elturki, A. Imqam // Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. – 2020. – Vol. 10. – P. 1183–1200.

36. Sjöblom, J. Model molecules mimicking asphaltenes / J. Sjöblom, S. Simon, Z. Xu // Advances in Colloid and Interface Science. – 2015. – Vol. 218. – P. 1–16.

37. Duran, J.A. Nature of asphaltene aggregates / J.A. Duran, Y.A. Casas, L. Xiang, L. Zhang, H. Zeng, H.W. Yarranton // Energy & Fuels. – 2019. – Vol. 33. – № 5. – P. 3694–3710.

38. Gray, M.R. Distributed properties of asphaltene nanoaggregates in crude oils: A review / M.R. Gray, H.W. Yarranton, M.L. Chacon-Patino, R.P. Rodgers, B. Bouyssiere, P. Giusti // Energy & Fuels. – 2021. – Vol. 35. – № 22. – P. 18078–18103.

39. Rudyk, S. Relationships between SARA fractions of conventional oil, heavy oil, natural bitumen and residues / S. Rudyk // Fuel. – 2018. – Vol. 216. – P. 330–340.

40. Pagan Pagan, N.M. Physicochemical characterization of asphaltenes using microfluidic analysis / N.M. Pagan Pagan, Z. Zhang, T.V. Nguyen, A.B. Marciel, S.L. Biswal // Chemical Reviews. – 2022. – Vol. 122. – № 7. – P. 7205–7235.

41. Zuo, P. Asphaltenes: Separations, structural analysis and applications / P. Zuo, S. Qu, W. Shen // Journal of Energy Chemistry. – 2019. – Vol. 34. – P. 186–207.

42. Van Pham, D. Study into the effects of the feedstock properties and stability on the catalytic hydrocracking of heavy oil / D. Van Pham, N.T. Nguyen, K.H. Kang, P.W. Seo, S. Park // Fuel. – 2023. – Vol. 339. – Art. 127427.

43. Lababidi, H.M.S. Changes in asphaltenes during thermal cracking of residual oils / H.M.S. Lababidi, H.M. Sabti, F.S. AlHumaidan // Fuel. – 2014. – Vol. 117. – P. 59–67.

44. Терентьева, В.Б. Механохимическая активация нефти и тяжелых нефтяных остатков / В.Б. Терентьева, А.И. Николаев, В.Н. Торховский, Б.В. Пешнев, С.И. Воробьев, Н.А. Конькова, Г.А. Арнацкий // Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы : тезисы докладов III Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием. – Улан-Удэ : Изд-во БНЦ СО РАН, 2017. – С. 231–233.

45. Капустин, В.М. Технология переработки нефти : в 2 ч. Ч. 2 : Деструктивные процессы : учебное пособие / В.М. Капустин, А.А. Гуреев. – М. : КолосС, 2007. – 334 с.

46. Капустин, В.М. Нефтяные и альтернативные топлива : учебное пособие / В.М. Капустин, Л.С. Яновский, В.Г. Спиркин, Р.Ш. Хабибулин. – М. : Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2022. – 350 с.

47. Гурвич, Л.В. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону : справочник / Л.В. Гурвич, Г.В. Карачевцев, В.Н. Кондратьев, Ю.А. Лебедев, В.А. Медведев, В.К. Потапов, Ю.С. Ходеев ; отв. ред. В.Н. Кондратьев. – М. : Наука, 1974. – 351 с.

48. Калечиц, И.В. Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив / И.В. Калечиц. – М. : Химия, 1973. – 336 с.

49. Берг, Г.А. Каталитическое гидрооблагораживание нефтяных остатков / Г.А. Берг, С.Г. Хабибуллин. – Л. : Химия, 1986. – 192 с.

50. Леффлер, У.Л. Переработка нефти / У.Л. Леффлер ; пер. с англ. – 2-е изд., пересмотр. – М. : Олимп-Бизнес, 2004. – 224 с.

51. Мейерс, Р.А., редактор. Основные процессы нефтепереработки : справочник / под ред. Р.А. Мейерса ; пер. с англ. 3-го изд. под ред. О.Ф. Глаголевой, О.П. Лыкова. – СПб. : Профессия, 2012. – 944 с.

52. Капустин, В.М. Справочник нефтепереработчика / В.М. Капустин, М.Г. Рудин, С.Г. Кукес. – М. : Химия, 2018. – 416 с.

53. Заботин, Л.И. Химия и технология вторичных процессов переработки нефти : учебное пособие / Л.И. Заботин. – Самара : Самарский государственный технический университет, 2014. – 332 с.

54. Магеррамов, А.М. Нефтехимия и нефтепереработка : учебник для высших учебных заведений / А.М. Магеррамов, Р.А. Ахмедова, Н.Ф. Ахмедова ; под ред. М.И. Рустамова. – Баку : Бакы Университети, 2009. – 660 с.

55. Ефимов, И.И. Физико-химическое описание равновесий конденсированных фаз в углеводородных системах с участием полициклических соединений : дис. ... канд. хим. наук : 1.4.4 / Ефимов Игнатий Ильич. – СПб., 2023. – 153 с.

56. Баннов, П.Г. Процессы переработки нефти / П.Г. Баннов. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 2001. – 415 с.

57. Nguyen, T.M. Effect of asphaltene dispersion on slurry-phase hydrocracking of heavy residual hydrocarbons / T.M. Nguyen, J. Jung, C.W. Lee, J. Cho // Fuel. – 2018. – Vol. 214. – P. 174–186.

58. Хаджиев, С.Н. Синтез и свойства наноразмерных систем эффективных катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья / С.Н. Хаджиев, Х.М. Кадиев, М.Х. Кадиева // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54. – № 5. – С. 327–351.

59. Kadiev, K.M. The effect of MoS_2 active site dispersion on suppression of polycondensation reactions during heavy oil hydroconversion / K.M. Kadiev, A.L. Maximov, M.K. Kadieva // Catalysts. – 2021. – Vol. 11. – № 6. – Art. 676.

60. Бояр, С.В. Влияние добавок подсолнечного масла и ферросфер зол пылевидного сжигания бурого угля на кинетику термического крекинга тяжёлых нефтяных остатков / С.В. Бояр, М.А. Копытов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2025. – № 11. – С. 42–53.

61. Стратиев, Д. Применение гидрокрекинга вакуумного остатка в кипящем слое на предприятии «ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас» / Д. Стратиев, И. Шишкова, Е. Николайчук // Химия и технология топлив и масел. – 2023. – № 1. – С. 29–34.

62. IP 469/01–2006. Determination of saturated, aromatic and polar compounds in petroleum products by thin layer chromatography and flame ionization detection. – 2006. – 7 p.

63. Asomaning, S. Petroleum stability and heteroatom species effects in fouling of heat exchangers by asphaltenes / S. Asomaning, A.P. Watkinson // Heat Transfer Engineering. – 2000. – Vol. 21. – № 3. – P. 10–16.

64. Xiong, R. Method for judging the stability of asphaltenes in crude oil / R. Xiong, J. Guo, W. Kiyingi, H. Feng, T. Sun, X. Yang, Q. Li // ACS Omega. – 2020. – Vol. 5. – № 34. – P. 21420–21427.

65. ISO 13320–1:1999. Particle size analysis – Laser diffraction methods – Part 1: General principles. – Geneva : International Organization for Standardization, 1999. – 34 p.

66. ASTM D6560–2017. Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products. – West Conshohocken, PA : ASTM International. – 2017. – 6 p.

67. ГОСТ 11506–73. Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару. – М. : Стандартинформ, 2008. – 7 с.

68. ASTM D3104–14a. Standard Test Method for Softening Point of Pitches (Mettler Softening Point Method). – West Conshohocken, PA : ASTM International. – 2014. – 8 p.

69. ГОСТ 19932–99 (ИСО 6615–93). Нефтепродукты. Определение коксуемости методом Конрадсона. – М. : ИПК Издательство стандартов, 1999. – 8 с.

70. ГОСТ 9951–2023. Пек каменноугольный. Метод определения выхода летучих веществ. – М. : Российский институт стандартизации, 2023. – 5 с.

71. ASTM D482–13. Standard Test Method for Ash from Petroleum Products. – West Conshohocken, PA : ASTM International. – 2013. – 4 p.

72. Шигабутдинов, А.К. Исследование сырья и остаточного продукта комбинированного суспензионного гидрокрекинга гудрона на примере КГПТО АО «ТАИФ-НК» на базе технологии VCC / А.К. Шигабутдинов, В.В. Пресняков, В.А. Субраманиан, М.А. Новиков, А.А. Храмов, М.Р. Идрисов, Р.Ф. Абдрахманов, А.А. Коновнин, А.С. Уразайкин, Р.Н. Ахунов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2022. – № 5. – С. 3–13.

73. Шигабутдинов, А.К. Физико-химические и технологические характеристики остатка комбинированного гидрокрекинга гудрона, получаемого при промышленной эксплуатации установки VCC на КГПТО АО «ТАИФ-НК» / А.К. Шигабутдинов, В.В. Пресняков, С.В. Ананд, М.А. Новиков, А.А. Храмов, Р.Р. Минигулов, М.Р. Идрисов, А.А. Коновнин, А.С. Уразайкин, Р.Н. Ахунов // Вестник технологического университета. – 2022. – Т. 25. – № 7. – С. 55–59.

74. Коновнин, А.А. Глубокая переработка гудрона на базе комплекса глубокой переработки тяжелых остатков АО «ТАИФ-НК» / А.А. Коновнин, В.В. Пресняков, Р.А. Шигабутдинов, Р.Н. Ахунов, М.Р. Идрисов, М.А. Новиков, А.А. Храмов, А.С. Уразайкин, А.К. Шигабутдинов // Химия и технология топлив и масел. – 2023. – № 1. – С. 3–7.

75. Храмов, А.А. Способы переработки остаточного продукта комбинированного термо- и гидрокрекинга гудрона / А.А. Храмов, М.Р. Идрисов, В.В. Пресняков, Р.А. Шигабутдинов, Р.Н. Ахунов, М.А. Новиков,

А.А. Коновнин, А.С. Уразайкин, А.К. Шигабутдинов // Химия и технология топлив и масел. – 2023. – № 1. – С. 17–20.

76. Shigabutdinov, A.K. Experience in the operation of the Heavy Residue Conversion Complex (HRCC) based on VCC technology / A.K. Shigabutdinov, V.V. Presnyakov, M.R. Idrisov, M.A. Novikov, A.A. Hramov, A.S. Urazaikin // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2022. – Vol. 1070. – № 1. – Art. – 012024.

77. Анализ рынка мазута в России 2018–2022 гг., с прогнозом до 2027 г. Анализ отрасли в текущей экономической ситуации : маркетинговое исследование / ГидМаркет ; выполнено по заказу АО «ТАИФ-НК». – 2023. – 47 с.

78. Маркетинговые исследования рынка мазутов в России 2017–2023 гг. Прогноз на 2023–2027 гг. : маркетинговое исследование / TK Solutions ; выполнено по заказу АО «ТАИФ-НК». – 2023. – 70 с.

79. Либерман, Н. Выявление и устранение проблем в нефтепереработке : практическое руководство / Н. Либерман ; пер. с англ. ; под ред. О.Ф. Глаголевой. – СПб. : ЦОП «Профессия», 2014. – 528 с.

80. Kolev, I. Effect of Crude Oil Quality on Properties of Hydrocracked Vacuum Residue and Its Blends with Cutter Stocks to Produce Fuel Oil / I. Kolev, D. Stratiev, I. Shishkova, K. Atanassov, S. Ribagin, S. Sotirov, E. Sotirova, D.D. Stratiev // Processes. – 2023. – Vol. 11. – № 6. – Art. 1733.

81. Пискунов, И.В. Перспективы совместного производства нефтяного битума и кокса на российских НПЗ в горизонте до 2030 года / И.В. Пискунов, В.М. Капустин, Р.И. Саитов, Д.А. Коньков // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2025. – № 3. – С. 3–7.

82. Идрисов, М.Р. Опыт производства битумной продукции из остаточных продуктов комбинированной установки гидрокрекинга гудрона АО «ТАИФ-НК» / М.Р. Идрисов, В.В. Пресняков, Р.А. Шигабутдинов, Р.Н. Ахунов, М.А. Новиков, А.А. Храмов, А.А. Коновнин, А.С. Уразайкин, А.К. Шигабутдинов // Химия и технология топлив и масел. – 2023. – № 1. – С. 13–16.

83. Поздняков, В.В. Получение окисленных дорожных битумов PG марок из нефти Русского месторождения / В.В. Поздняков, С.А. Антонов, Н.В. Рудницкая, А.И. Матвеева, П.М. Тюкилина, И.А. Пронченков // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2025. – № 6. – С. 28–35.

84. Патент РФ № 2230094, 10.06.2004 – Способ перегонки остаточных нефтепродуктов / Н.А. Пивоварова, Б.И. Белинский, А.Т. Пивоваров, Н.А. Клепова, Ю.А. Куранова, Б.П. Туманян.

85. Жидков, А.Б. Трубчатые нагревательные печи нефтепереработки и нефтехимии / А.Б. Жидков, Д.П. Герасимов, Д.Е. Денисов, С.А. Кравченко, А.В. Масько, К.В. Чистяков, Е.А. Хухрин. – СПб. : АртПроект, 2015. – 104 с.

86. Глаголева, О.Ф. Технология переработки нефти : в 2 ч. Ч. 1 : Первичная переработка нефти / О.Ф. Глаголева, В.М. Капустин, Т.Г. Гюльмисарян, Е.А. Чернышева, С.Г. Рогачев, Л.А. Смирнова, Т.П. Клокова, Р.Г. Яушев, Ю.В. Кожевникова, Е.А. Масловская ; под ред. О.Ф. Глаголевой, В.М. Капустина. – М. : Химия : КолосС, 2007. – 400 с.

87. Мановян, А.К. Технология переработки природных энергоносителей / А.К. Мановян. – М. : Химия : КолосС, 2004. – 456 с.

88. Столоногова, Т.И. Оптимизация способа вакуумной перегонки углеводородных остатков и тяжёлых фракций / Т.И. Столоногова, А.В. Зуйков, Е.Н. Тимин, В.М. Капустин, И.Г. Кузьмин, А.В. Капустин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2025. – № 10. – С. 22–27.

89. Ахунов, Р.Н. Влияние гидрокрекинга тяжелых остатков перегонки нефти на производственную эффективность АО «ТАИФ-НК» / Р.Н. Ахунов, М.Р. Идрисов, В.В. Пресняков, Р.А. Шигабутдинов, М.А. Новиков, А.А. Храмов, А.А. Коновнин, А.С. Уразайкин, А.К. Шигабутдинов // Химия и технология топлив и масел. – 2023. – № 1. – С. 8–11.

90. Основные технические решения получения концентрированного остатка гидрокрекинга гудрона (КОГГ) с использованием механического, высокотемпературного, вакуумного реактора (МВВР) / ЗАО ИЦ «Технохим». – СПб., 2022. – 32 л. – РК-15633-ВХПП от 19.09.2022.

91. Установка получения концентрированного остатка гидрокрекинга гудрона (КОГГ) с использованием механического высокотемпературного реактора : проектная и рабочая документация / ЗАО ИЦ «Технохим». – Шифр проекта 0358. – СПб., 2023.

92. Временный технологический регламент установки получения концентрированного остатка гидрокрекинга гудрона цеха № 06 НПЗ АО «ТАИФ-НК» : ТР-НПЗ-123-2023 : утв. 20.11.2023.

93. Технологическая инструкция по обслуживанию установки получения КОГГ цеха № 06 НПЗ : 06-Т-15 : утв. 10.11.2023.

94. Патент РФ № 2808412, 28.11.2023 – Способ переработки тяжелого нефтяного сырья / А.К. Шигабутдинов, В.В. Пресняков, Р.А. Шигабутдинов, Р.Н. Ахунов, М.Р. Идрисов, М.А. Новиков, А.А. Храмов, А.А. Коновнин, А.С. Уразайкин, В.А. Субраманиан.

95. Евразийский патент № EA047472B1, 25.07.2024 – Способ переработки тяжелого нефтяного сырья, система переработки тяжелого нефтяного сырья, концентрированный остаток и применение концентрированного остатка / А.К. Шигабутдинов, В.В. Пресняков, Р.А. Шигабутдинов, Р.Н. Ахунов, М.Р. Идрисов, М.А. Новиков, А.А. Храмов, А.А. Коновнин, А.С. Уразайкин, В.А. Субраманиан.

96. Герасимов, Д.П. Моделирование работы тонкопленочного испарителя установки получения концентрированного остатка гидрокрекинга гудрона (КОГГ) АО «ТАИФ-НК» : отчет / Д.П. Герасимов ; ООО «Алитер-Акси». – СПб., 2022. – АГ-2022-15ТО.

97. Технологический расчет механического высокотемпературного вакуумного реактора (МВВР) / ЗАО ИЦ «Технохим». – СПб., 2022.

98. Доманский, И.В. Машины и аппараты химических производств. Примеры и задачи / И.В. Доманский, В.П. Исаков, Г.М. Островский, А.С. Решанов, В.Н. Соколов ; под общ. ред. В.Н. Соколова. – Л. : Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1982. – 384 с.

99. Игнатович, Э. Химическая техника. Процессы и аппараты / Э. Игнатович. – М. : Техносфера, 2007. – 656 с.

100. Кутеладзе, С.С. Справочник по теплопередаче / С.С. Кутеладзе, В.М. Боришанский. – Л. : Государственное энергетическое издательство, 1958. – 417 с.

101. Флореа, О. Расчеты по процессам и аппаратам химической технологии / О. Флореа, О. Смигельский. – М. : Химия, 1971. – 448 с.

102. Патент РФ № 2807388, 14.11.2023 – Выпарной аппарат для концентрирования остатка гидрокрекинга / А.К. Шигабутдинов, В.В. Пресняков, Р.А. Шигабутдинов, Р.Н. Ахунов, М.Р. Идрисов, М.А. Новиков, А.А. Храмов, А.А. Коновнин, А.С. Уразайкин, В.А. Субраманиан.

103. Фарамазов, С.А. Оборудование для нефтеперерабатывающих заводов и его эксплуатация : учебное пособие для техникумов / С.А. Фарамазов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1984. – 328 с.

104. Евразийский патент № EA050025B1, 30.05.2025 – Способ и выпарной аппарат для концентрирования остатка гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья, концентрированный остаток гидрокрекинга и его применение / А.К. Шигабутдинов, В.В. Пресняков, Р.А. Шигабутдинов, Р.Н. Ахунов, М.Р. Идрисов, М.А. Новиков, А.А. Храмов, А.А. Коновнин, А.С. Уразайкин, В.А. Субраманиан.

105. Таушев, В.В. Исследование технологии процесса получения нефтяного пека из малосернистых крекинг-остатков / В.В. Таушев, И.Р. Хайрутдинов, Э.Г. Теляшев, Е.В. Таушева, Ф.М. Султанов, Н.А. Таушева, Г.И. Низамова, А.И. Быстров, А.А. Тихонов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2023. – № 9. – С. 10–15.

106. Кулагин, Н.М. Металлургия алюминия. Технология, электроснабжение, автоматизация / Н.М. Кулагин, Г.А. Сиразутдинов, М.Я. Минцис, Г.В. Галевский. – М. : Флинта, 2020. – 529 с.

107. ГОСТ 10200-2017. Пек каменноугольный электродный. Технические условия. – М. : Стандартинформ, 2018. – 19 с.

108. СТО 48671436-2022. Концентрированный остаток гидрокрекинга гудрона. Технические условия (с изменением № 1) / АО «ТАИФ-НК». – 2022.

109. Исмагилов, З.Р. Сравнительное исследование отечественных углей и разработка угольных добавок в технологии комбинированного термогидрокрекинга гудрона. Часть 1. Петрография, комплексный и элементный анализ / З.Р. Исмагилов, А.К. Шигабутдинов, В.В. Пресняков, М.Р. Идрисов, А.А. Храмов, А.С. Уразайкин, К.С. Вотолин, Р.П. Колмыков, О.М. Гаврилюк, Н.И. Федорова // Кокс и химия. – 2023. – № 7. – С. 3–8.

110. Исмагилов, З.Р. Сравнительное исследование отечественных углей и разработка угольных добавок в технологии комбинированного термогидрокрекинга гудрона. Часть 2. Морфология поверхности и пористая структура / З.Р. Исмагилов, А.К. Шигабутдинов, В.В. Пресняков, М.Р. Идрисов, А.А. Храмов, А.С. Уразайкин, Я.В. Крафт, В.Э. Цветков, И.Ю. Зыков, С.А. Созинов // Кокс и химия. – 2023. – № 8. – С. 2–9.

111. Исмагилов, З.Р. Сравнительное исследование отечественных углей и разработка угольных добавок в технологии комбинированного термогидрокрекинга гудрона. Часть 4. Изучение фазового состава углей методом рентгеновской диффракции / З.Р. Исмагилов, А.К. Шигабутдинов, В.В. Пресняков, М.Р. Идрисов, А.А. Храмов, А.С. Уразайкин, А.Н. Попова, С.А. Созинов, К.С. Вотолин // Кокс и химия. – 2023. – № 10. – С. 6–10.

112. Шигабутдинов, А.К. Исследование добавок для суспензионного гидрокрекинга тяжелого остаточного сырья на примере КГПТО АО «ТАИФ-НК» на базе технологии VCC / А.К. Шигабутдинов, В.В. Пресняков, М.А. Новиков, А.А. Храмов, А.А. Коновнин, А.С. Уразайкин, М.С. Гриценко, Р.Ф. Абдрахманов, М.Р. Идрисов, Р.Н. Ахунов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2022. – № 3. – С. 3–12.

113. Патент РФ № 2817965, 23.04.2024 – Композиция спекающей добавки / А.К. Шигабутдинов, В.В. Пресняков, Р.А. Шигабутдинов, Р.Н. Ахунов, М.Р. Идрисов, М.А. Новиков, А.А. Храмов, А.А. Коновнин, А.С. Уразайкин, В.А. Субраманиан.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

РУСАЛ
КРАСНОЯРСКИЙ АЛЮМИНИЕВЫЙ ЗАВОД

Главному инженеру АО "ТАИФ - НК"
А.А. Храмову

«30» 01 2025 г.
№ РК-01-УО-25-00141

О промышленном использовании КОГТ производства АО "ТАИФ - НК" на АО "РУСАЛ Красноярск"

Уважаемый Алексей Александрович!

В ответ на Ваше исх.№343/02-ИсхП от 16.01.2025 года сообщаю следующее: за период с марта по декабрь 2024 года на АО "РУСАЛ Красноярск" организована поставка концентрированного остатка гидрокрекинга гудрона (КОГГ) в объеме 5 924 т, из которого в производстве анодных масс использовано 2 542 т.

Приложение:
Акт о промышленном использовании КОГТ.

Заместитель генерального директора по оперативному управлению — Е.Ю. Курьянов

Пушкин Сергей Валерьевич
(002) 36-00

РК-Проект-Исх-00321/25

Акционерное общество «РУСАЛ Красноярский Алюминиевый Завод»
(АО «РУСАЛ Красноярск»)
ул. Пограничников, 40, г. Красноярск, Российская Федерация, 660111
Тел.: (391) 256-40-35, Факс: (391) 256-40-88

АКТ

о промышленном использовании концентрированного остатка гидрокрекинга гудрона

28.01.2025г.

г. Красноярск

1. Сведения о нефтепродукте

- Наименование нефтепродукта: концентрированный остаток гидрокрекинга гудрона (КОГГ).
- Поставщик: АО «ТАИФ-НК».
- Объем поставки / использования: 5 924 т / 2 542 т.
- Период поставки / использования: март 2024г. – декабрь 2024г.

2. Характер и результаты использования

- Объект применения: АО «РУСАЛ Красноярск», дирекции по производству анодных масс и электролизного производства.
- Характер использования: в качестве связующего компонента для производства анодных масс.
- Результаты применения: подтверждена технологическая возможность применения продукта в качестве связующего компонента для производства анодных масс.

3. Соответствие требованиям

Настоящим подтверждается, что:

1. КОГГ соответствует спецификациям, предъявляемым для его поставки и промышленного использования.
2. Качественные характеристики КОГГ позволяют его использование в качестве связующего компонента для производства анодных масс, применяемых в алюминиевом производстве, на постоянной основе.

4. Выводы и рекомендации

- Продукт рекомендован для дальнейшего использования в промышленном производстве.
- Рекомендуется продолжить использование продукта в качестве связующего компонента для производства анодных масс, провести дополнительные испытания по увеличению доли вовлечения продукта с улучшением его качественных характеристик (снижения примесей и летучих компонентов продукта).

Управляющий директор
АО «РУСАЛ Красноярск» Е.Ю. Курьянов