

На правах рукописи



НИЗАМОВА ГУЛЬНАРА ИЛЬДАРОВНА

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИНЕТИКИ ЖИДКОФАЗНОГО ТЕРМОЛИЗА
ГУДРОНОВ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ
ПРОЦЕССА ВИСБРЕКИНГА**

Специальность 05.17.07

«Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа-2016

Работа выполнена на кафедре «Технология нефти и газа» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Научный руководитель доктор химических наук, профессор
Доломатов Михаил Юрьевич.

Официальные оппоненты: **Кемалов Алим Фейзрахманович**
доктор технических наук, профессор,
ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский)
федеральный университет», заведующий
кафедрой «Высоковязкие нефти и природные
битумы»;

Глаголева Ольга Федоровна
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Российский государственный
университет нефти и газа (национальный
исследовательский университет)
им. И.М.Губкина», профессор кафедры
«Технология переработки нефти».

Ведущая организация **ПАО «Средневожский НИИ по
нефтепереработке».**

Защита состоится 28 сентября 2016 г. в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.289.03 при Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета и на сайте <http://www.rusoil.net>.

Автореферат разослан «__» _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Абдульминев Ким Гимадиевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

На сегодняшний день основной задачей нефтеперерабатывающей отрасли нашей страны является решение проблемы увеличения глубины переработки нефти, которое зависит в первую очередь от эффективности процессов вторичной переработки. Ежегодно в России, с введением в эксплуатацию новых установок АТ и АВТ, увеличивается производство тяжелых остаточных нефтепродуктов. Кроме того, в объеме добычи нефти растет доля высоковязких трудноизвлекаемых нефтей, которые обладают повышенной концентрацией асфальто-смолистых веществ. Решение вопросов их транспортировки и переработки создает определенные сложности.

Процесс висбрекинга при относительно низких капитальных, энергетических затратах и, благодаря относительной простоте технологического оформления, позволяет получать из тяжелых нефтяных остатков котельное топливо практически без использования разбавителей, что особенно важно на НПЗ с небольшой глубиной переработки, обладающих низкими значениями индекса Нельсона. Суммарная мощность установок висбрекинга в мире составляет около 213 млн.тонн в год, из них в России процессом висбрекинга ежегодно перерабатывается около 14 млн.тонн остатков нефти.

Сущность химизма процесса висбрекинга сводится к новообразованию легких дистиллятных компонентов при термических деструктивных превращениях остаточных фракций нефти, в результате чего жидкая масса продуктов висбрекинга, после отделения бензиновых фракций, обладает существенно более низкими значениями вязкости, отвечающими требованиям на тяжелые нефтяные топлива. За счет исключения операции разбавления гудрона значительными объемами прямогонных легких дистиллятов, получаемых при перегонке нефти, увеличивается общая глубина переработки нефти на предприятии, а остаточные фракции доводятся до товарного вида.

При подготовке высоковязких нефтей к транспортировке трубопроводами в последние годы все чаще в качестве головной установки рассматривается процесс висбрекинга. Опыт такой подготовки накоплен за рубежом в Канаде, США, Венесуэле.

Все это свидетельствует о необходимости рассмотрения вопросов оптимизации и расширения направлений применения процесса висбрекинга.

Поэтому вопросы совершенствования технологии и аппаратного оформления процесса висбрекинга, повышения его эффективности являются актуальными.

Степень разработанности темы

Первоначальной разработкой технологии термического крекинга и его промышленным внедрением занималась большая группа ученых: Г.В. Алексеев, В.Г. Шухов, А.Н.Никифоров, С.П. Гаврилов, В.В. Марковников, В.Я. Курбатов, Ф.Ф. Бейльштейн, Н.Д. Зелинский, В.М. Руднев, и др. Первые заводские установки были построены в Грозном, Баку, Батуми, Туапсе.

Фундаментальными исследованиями химизма, механизма, кинетики переработки тяжелых нефтепродуктов ранее занимался БашНИИНП (сегодня ГУП «ИНХП» РБ). Кинетика жидкофазного термоллиза была изучена на макроскопическом уровне Тиличевым М.Д., Магарилом Р.З., Левинтером М.Е., Хайрудиновым И.Р., Валявиным Г.Г., Красюковым А.Ф., Доломатовым М.Ю. и др.

На сегодняшний день серьезные исследования технологии и аппаратурного оформления процесса висбрекинга проводятся в ГУП ИНХП РБ. Получено большое количество патентов и авторских свидетельств. По их технологии построены и реконструированы установки висбрекинга и термокрекинга в Уфе (Уфанефтехим, УНПЗ, НУНПЗ), Нижнекамске, Рязани, Ухте, Саратове, Ангарске, п.Афипский (Краснодарский край), Хамзе (Узбекистан), Мажейкяй (Литва).

Несмотря на большое количество исследований, процесс термоллиза многокомпонентного углеводородного сырья изучен недостаточно. Поэтому исследование физико-химических закономерностей и разработка математических моделей процесса висбрекинга является актуальной задачей.

Кроме того, актуальной остается разработка аппаратов, которые позволят увеличить время межремонтного пробега и повысить эффективность технологического процесса на установках висбрекинга.

Цели работы

- 1 Изучение особенностей макрокинетики процесса термоллиза.
- 2 Разработка математической модели и совершенствование аппаратуры процесса висбрекинга.

Задачи

- 1 Исследование макрокинетики термоллиза, как случайного процесса, и расчет эффективных кинетических констант при температурах 400-450 °С.
- 2 Разработка многофакторной регрессионной модели процесса висбрекинга, учитывающей связь качества продукта, температуры процесса, степени конверсии и характеристик сырья.
- 3 Разработка новых конструкций реакционной камеры и трубчатой печи для процесса висбрекинга.

Научная новизна

- 1 В рамках нестационарной вероятностной модели процесса термоллиза различных по природе гудронов изучена макрокинетика процесса, определены эффективные энергии активации и кинетические константы процесса в интервале температур 400-450 °С.
- 2 Установлен кинетический компенсационный эффект и компенсационный эффект динамической вязкости процесса термоллиза гудронов.

Практическая значимость

- 1 Результаты, полученные при изучении макрокинетики термоллиза гудронов, могут использоваться в проектных и технологических расчетах процесса висбрекинга.
- 2 Разработанная многофакторная регрессионная математическая модель для прогнозирования вязкости остатка висбрекинга по групповому химическому

составу сырья, плотности сырья, степени конверсии и температуре процесса может быть использована на НПЗ и в проектных организациях.

3 Предложенные конструкции реакционной камеры (патент РФ №2370521) и двухкамерной трубчатой печи (патент РФ №2402593) использованы при базовом проектировании процесса висбрекинга в ГУП «ИНХП» РБ и подготовке технических проектов трубчатой печи и реакционной камеры.

Апробация работы

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на международных научно-практических конференциях «Нефтепереработка-2014» (Уфа, 2014) и «Нефтепереработка-2015» (Уфа, 2015), на международной научно-практической конференции «Новые задачи технических наук и пути их решения» (Уфа, 2015), на международной научно-практической конференции «Современные материалы, техника и технология» (Курск, 2015). На межвузовском семинаре «Актуальные проблемы исследования сложных систем», на семинарах кафедры «Технологические машины и прикладная физика» УГУЭС.

Положения, выносимые на защиту

1 Результаты экспериментальных исследований макрокинетики термолиза гудронов.

2 Теоретическое обоснование кинетических закономерностей термолиза гудронов как случайного нестационарного процесса, сопровождающегося кинетическим компенсационным эффектом и компенсационным эффектом вязкости.

3 Многофакторная регрессионная математическая модель процесса висбрекинга гудронов, прогнозирующая вязкость остатка по групповому химическому составу сырья, плотности сырья, степени конверсии и температуре процесса.

4 Технические решения по совершенствованию аппаратного оформления процесса висбрекинга.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 17 работ в научных журналах и сборниках тезисов докладов конференций, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК Министерства образования и науки РФ, получены 4 патента РФ на изобретение.

Личный вклад

Все представленные в диссертации результаты расчетов и экспериментов получены при участии автора. Соискатель принимал непосредственное участие в постановке задач, планировании экспериментов и проведении расчетов. Обработка полученных результатов расчетов, их анализ и подготовка к публикации в статьях и конференциях проводились совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим.

Разработка новых конструкций аппаратов для процесса висбрекинга проводилась совместно с соавторами соответствующих патентов.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, основных выводов, содержит 125 страниц машинописного текста, в том числе 40 таблиц, 17 рисунков, библиографический список использованной литературы из 141 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложено современное состояние проблемы, обоснована актуальность и цель диссертационной работы.

В первой главе описана история разработки процессов термического крекинга и висбрекинга и подчеркнута их важная роль в современной нефтеперерабатывающей промышленности. Рассмотрены закономерности кинетики термолиза индивидуальных углеводородов и многокомпонентных систем. Проанализированы разновидности оформления, особенности и параметры процесса висбрекинга. Приведены способы интенсификации процесса висбрекинга. Рассмотрены конструктивные особенности и недостатки известных конструкций реакционных камер установок жидкофазного термического крекинга и висбрекинга.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования были выбраны различные по природе и физико-химическим свойствам образцы гудронов, представленные в таблице 1.

Таблица 1 – Образцы гудронов

Номер образца	Образец гудрона
1	гудрон сернистой западно-сибирской нефти
2	гудрон западно-сибирской нефти ОАО «АНХК»
3	гудрон ромашкинской (девонской) нефти
4	гудрон ромашкинской (карбоновой) нефти
5	гудрон Атырауского НПЗ
6	смесь гудрона арланской и западно-сибирской нефти
7	гудрон Новобакинского НПЗ
8	гудрон Туркменбашинского НПЗ
9	смесь гудронов Новобакинского НПЗ и Туркменбашинского НПЗ

Физико-химические свойства и групповой химический состав отдельных образцов гудронов представлены в таблице 2.

Таблица 2– Физико-химические свойства и групповой химический состав отдельных гудронов

Параметры	Образцы гудронов				
	1	2	3	4	5
Плотность при 20 °С, кг/м ³	987	994	1016	1030	945
Содержание серы, %	2,5	1,6	3,0	4,9	0,6
Коксуемость по Конрадсону, % масс.	14,0	14,5	20,6	22,4	10,3
Вязкость при 80 °С, сСт	474	533	13000	18000	360
Температура вспышки, °С	269	272	284	291	-
Групповой химический состав					
Парафинонафтендовые, % масс.	18,1	24,9	14,7	9,0	45,9
Моноциклические ароматические, % масс.	10,2	11,4	12,3	8,6	10,9
Бициклические ароматические, % масс.	8,3	10,1	7,7	7,5	3,8
Полициклические ароматические, % масс.	34,4	26,2	44,5	45,6	18,6
Смолы, % масс.	24,2	22,6	17,4	23,2	16,8
Асфальтены, % масс.	4,8	4,8	3,4	6,1	4,0

Эксперименты по висбрекингу гудронов проводили на лабораторной установке жидкофазного термического крекинга в реакторе с мешалкой. В ходе экспериментов исследовалась степень снижения вязкости гудронов за счет влияния основных технологических параметров. Вязкость остатка висбрекинга определялась на автоматическом капиллярном вискозиметре RHEOTEK HighVis HVV-6, после чего кинематическая вязкость пересчитывалась в динамическую.

Для определения основных физико-химических свойств продуктов висбрекинга гудронов использовались стандартные методы исследования.

Кроме стандартных методов исследования была использована электронная абсорбционная спектроскопия. Средняя молярная масса и коксуемость по Конрадсону были определены по методикам З.Ф. Кузьминой и М.Ю. Доломатова на спектрофотометре СФ-2000 в диапазоне 280-760 нм (рисунок 1).

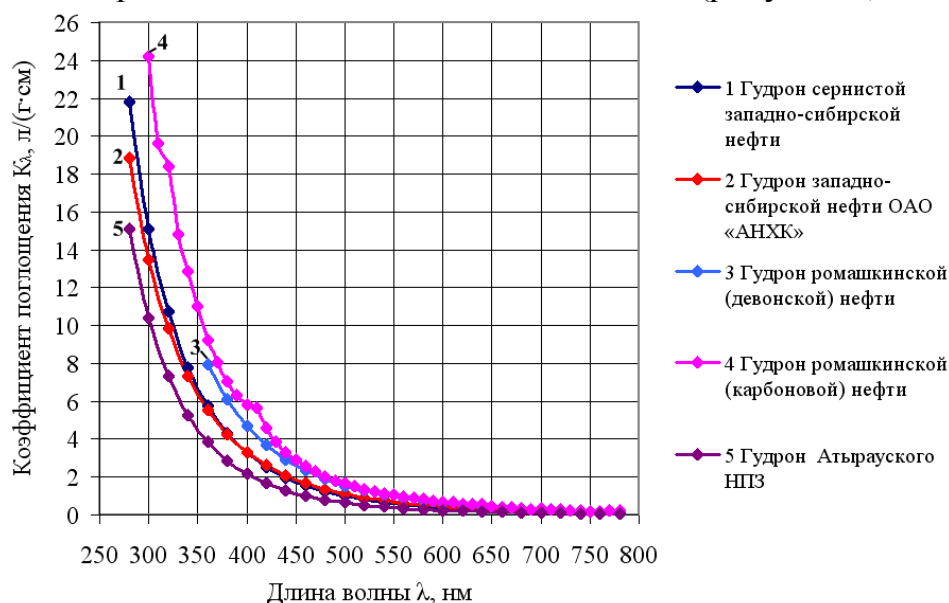


Рисунок 1 – Электронные абсорбционные спектры гудронов

Значения средней молярной массы и коксуемости по Конрадсону для гудронов определялись по известной зависимости:

$$Z = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot K_\lambda \quad (1)$$

где Z - физико-химическое свойство;

α_0, α_1 - константы, определяемые исследуемым свойством;

K_λ - коэффициент поглощения (г/(л·см)).

Средняя молярная масса и коксуемость по Конрадсону, определенные по результатам электронной абсорбционной спектроскопии по уравнению (1), приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Средняя молярная масса и коксуемость по Конрадсону

Гудрон	Средняя молярная масса, г/моль	Коксуемость по Конрадсону, % масс.
Гудрон сернистой западно-сибирской нефти	582	14,2
Гудрон западно-сибирской нефти ОАО «АНХК»	637	14,9
Гудрон ромашкинской (девонской) нефти	730	20,1
Гудрон ромашкинской (карбонной) нефти	744	22,0
Гудрон Атырауского НПЗ	497	10,0

Таким образом, средняя молярная масса находится в интервале 497 - 744 г/моль, коксуюемость по Конрадсону - 10 – 22 % масс., что свидетельствует о различном содержании высокомолекулярных соединений нефти в рассматриваемых образцах.

В третьей главе проведено обобщение экспериментальных данных.

Условия и результаты экспериментов для гудрона сернистой западно-сибирской нефти, гудрона западно-сибирской нефти ОАО «АНХК», гудрона ромашкинской (девонской), гудрона ромашкинской (карбоновой) нефти, полученные на лабораторной установке жидкофазного термического крекинга, и экспериментальные данные для гудрона Атырауского НПЗ, взятые для сравнительного анализа приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Условия и результаты экспериментов по висбрекингу гудронов

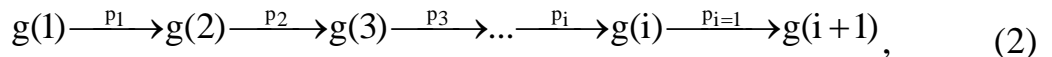
Гудрон	№ опыта	Температура, °С	Давление, МПа	Время крекинга, мин.	Конверсия, % масс.	Вязкость η_{80} , Па·с
Гудрон сернистой западно-сибирской нефти	1	400	0,8	5	-	0,329
	2	410	0,8	5	-	0,238
	3	420	0,8	5	4,1	0,142
	4	425	0,8	5	6,7	0,093
	5	426	0,8	5	7,5	0,083
	6	427	0,8	5	8,5	0,073
	7	429	0,8	5	9,2	0,101
	8	430	0,8	5	9,6	0,115
Гудрон западно-сибирской нефти ОАО «АНХК»	1	400	0,8	7	-	0,437
	2	410	0,8	7	-	0,310
	3	420	0,8	7	4,0	0,176
	4	425	0,8	7	7,3	0,107
	5	426	0,8	7	8,4	0,093
	6	427	0,8	7	8,9	0,108
	7	428	0,8	7	9,4	0,121
	8	430	0,8	7	15,4	0,228
Гудрон ромашкинской (девонской) нефти	1	400	0,8	8	3,4	6,840
	2	410	0,8	8	5,7	2,610
	3	418	0,8	8	7,6	0,994
	4	423	0,8	8	8,5	0,782
	5	426	0,8	8	9,4	1,484
Гудрон ромашкинской (карбоновой) нефти	1	400	0,8	8	3,2	6,826
	2	411	0,8	8	6,2	2,299
	3	413	0,8	8	7,1	1,450
	4	415	0,8	8	8,1	0,593
	5	420	0,8	8	9,3	1,186
	6	423	0,8	8	9,8	1,372
Гудрон Атырауского НПЗ	1	400	0,8	15	-	0,160
	2	410	0,8	15	1,8	0,127
	3	420	0,8	15	6,0	0,093
	4	425	0,8	15	8,2	0,076
	5	427	0,8	15	8,9	0,069
	6	429	0,8	15	9,7	0,062
	7	431	0,8	15	10,5	0,055
	8	433	0,8	15	11,2	0,047
	9	435	0,8	15	11,6	0,040
	10	438	0,8	15	13,2	0,052
	11	440	0,8	15	14,2	0,060

Согласно таблице 4 для гудрона западно-сибирской нефти наибольшее снижение вязкости наблюдается при конверсии 8,5 % масс., для гудрона западно-сибирской нефти ОАО «АНХК» - при конверсии 8,4 % масс., для гудрона

ромашкинской (девонской) нефти - при конверсии 8,5 % масс., для гудрона ромашкинской (карбонистой) нефти - при конверсии 8,1 % масс., для гудрона Атырауского НПЗ - при конверсии 11,6 % масс. Экспериментальные данные по висбрекингу различных образцов гудронов свидетельствуют о различной термической стабильности образцов.

С целью исследования особенностей макрокинетики процесса термолиза предложена нестационарная модель процесса висбрекинга, как случайного процесса. Случайный характер процесса обусловлен случайным распределением состава углеводородных и асфальто-смолистых компонентов тяжелых нефтяных остатков. В предложенном подходе предполагается, что скорость процесса по мере изменения группового химического состава продукта непрерывно меняется, т.е. процесс нестационарный.

Рассмотрим тяжелые нефтяные остатки как систему с бесконечным числом компонентов, которая изменяет свое состояние во времени и образует цепочку нестационарных марковских событий, характеризующую изменение свойств с определенной переходной вероятностью $p_i(t)$:



где $g(i)$ – любое физико-химическое свойство системы, которое изменяется во времени;

i – номер состояния системы.

В нашем случае система (гудрон) состоит из бесконечного числа компонентов, поэтому вероятность превращения отдельного компонента сравнительно мала. Из теории случайных процессов известно, что такие процессы описываются распределением Пуассона:

$$f(\beta; k') = \frac{(k' \cdot t)^\beta}{\beta!} \cdot e^{-k' \cdot t}, \quad \beta = 1; 2; 3 \dots \infty \quad (3)$$

где $f(\beta; k')$ – вероятность появления β независимых событий в данном интервале времени t , когда события происходят с постоянной интенсивностью k' .

t – интервал времени превращения, с;

k' – характеристика интенсивности процесса, которая в многокомпонентной системе отражает эффективную константу скорости, c^{-1} .

Эффективная константа скорости может быть выражена в виде уравнения Аррениуса:

$$k' = k_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (4)$$

где k_0 – эффективная предэкспонента процесса висбрекинга, c^{-1} ;

E_a – эффективная энергия активации процесса висбрекинга, кДж/моль;

Поскольку свойства системы изменяются во времени, принято допущение, что k' меняется во времени, т.е. процесс (2) нестационарный. Тогда процесс термолиза, с учетом распределения Пуассона (3), подчиняется следующему уравнению:

$$C = C_0 \cdot e^{-k_i \cdot t^{n_i}}, \quad (5)$$

где C_0 , C - количество одного из компонентов системы в начальный и текущий момент времени соответственно, % масс.;

k_i – эффективная константа, которая не изменяется при переходе из одного состояния в другое, c^{-1} ;

n_i – безразмерная константа, характеризующая нестационарность процесса.

Следовательно, кинетика образования продуктов висбрекинга определяется двумя кинетическими параметрами - константами k и n .

На основе результатов кинетики выхода остатка, бензинов и углеводородных газов в определенный момент времени для гудронов различной природы по уравнению (5) были рассчитаны кинетические параметры. Результаты расчетов приведены в таблицах 5 и 6.

Таблица 5 - Кинетика термолитза гудронов при температуре 400-425 °С

Система	Компонент	n		ln k		k, c ⁻¹		ln k ₀	E _a , кДж/моль
		400°С	425°С	400°С	425°С	400°С	425°С		
Гудрон Новобакинского НПЗ	Бензин	0,64	0,55	-3,54	-2,83	0,029	0,059	16,3	110,9
	СН ₄	0,49	0,37	-2,35	-1,36	0,095	0,257	25,3	154,6
	С ₂ Н ₆	0,45	0,41	-2,0	-1,59	0,135	0,204	9,5	64,0
Смесь гудронов Новобакинского НПЗ и Туркменбашинского НПЗ	Остаток	0,007	0,086	1,53	1,70	4,607	5,474	6,34	26,9
	СН ₄	0,48	0,38	-2,22	-1,45	0,109	0,235	19,3	120,2
	С ₂ Н ₆	0,42	0,42	-1,80	-1,72	0,165	0,179	0,4	12,5

Как следует из таблицы 5, значения эффективной энергии активации процесса находятся в диапазоне 12,5 – 154,6 кДж/моль, значения k находятся в диапазоне 0,029– 5,474 c^{-1} и $\ln k_0$ - в диапазоне 0,4-25,3.

Аналогичным закономерностям подчиняется кинетика процесса термолитза при температурах 425-450°С (таблица 6).

Таблица 6 - Кинетика термолитза гудронов при температуре 425-450°С

Система	Компонент	n		ln k		k, c ⁻¹		ln k ₀	E _a , кДж/моль
		425°С	450°С	425°С	450°С	425°С	450°С		
Гудрон смеси арланской и западно-сибирской нефтей	Бензин	0,67	0,46	-3,66	-2,07	0,026	0,126	34,7	220,7
	СН ₄	0,50	0,39	-2,19	-1,25	0,112	0,287	20,5	130,5
Гудрон Туркменбашинского НПЗ	Бензин	0,47	0,39	-2,12	-1,54	0,120	0,214	14,7	97,3
	С ₂ Н ₆	0,60	0,38	-3,17	-1,41	0,042	0,244	47,7	295,2
	С ₃ Н ₈	0,61	0,41	-3,27	-1,67	0,038	0,188	43,0	268,4
Гудрон Новобакинского НПЗ	Σ газов	0,46	0,27	-2,10	-0,33	0,123	0,719	49,1	296,9
	Бензин	0,55	0,53	-2,83	-2,63	0,059	0,072	6,6	55,4
	С ₃ Н ₈	0,42	0,38	-1,73	-1,38	0,177	0,252	8,4	58,7
	n-С ₄ Н ₁₀	0,58	0,46	-3,07	-2,07	0,046	0,126	25,9	167,8
Смесь гудронов Новобакинского НПЗ и Туркменбашинского НПЗ	Бензин	0,54	0,41	-2,73	-1,62	0,065	0,198	29,4	186,4
	С ₂ Н ₆	0,42	0,39	-1,72	-1,48	0,179	0,228	4,9	38,6

Из данных таблицы 6 следует, что в интервале температур 425-450°С эффективная энергия активации находится в диапазоне 38,6-296,9 кДж/моль, константы скорости k лежат в диапазоне 0,026 – 0,719 c^{-1} и $\ln k_0$ – в диапазоне от 4,9 до 49,1.

Как видно из данных таблиц 5 и 6, значительные изменения эффективной энергии активации и эффективной предэкспоненты объясняются природой

исследуемого сырья, которое различается компонентным и фракционным составом: от преобладания парафинов до преобладания ароматических углеводородов, реакционная способность которых сильно отличается.

При высоких температурах химические реакции протекают быстро, поэтому скорость процесса лимитируется медленной стадией диффузионной подачи реагентов к активным центрам, что подтверждают экспериментально определенные значения эффективной константы k , значения которой находятся в диапазоне $0,029 - 5,474 \text{ с}^{-1}$ для интервала температур $400-425^\circ\text{C}$ и $0,026 - 0,719 \text{ с}^{-1}$ для интервала температур $425-450^\circ\text{C}$. Такие значения константы k соответствуют диффузионной кинетике. Значение константы n , характеризующей нестационарность, находится в интервале $0,007-0,67$.

Полученные значения констант n и k позволяют, определить время процесса, которое с учетом (5) равно:

$$t = \sqrt[n]{\frac{1}{k} \cdot \ln\left(\frac{1}{x}\right)}, \quad (6)$$

где $x=C/C_0$ - степень превращения.

Выход остатка, углеводородных газов и бензиновой фракции составляют материальный баланс процесса:

$$C_{\text{газов}} + C_{\text{бенз.фр.}} + C_{\text{остатка}} = 100\% \quad (7)$$

Таким образом, кинетика процесса термолитза нефтяных фракций подчиняется экспоненциальному закону (5), который следует из условий нестационарности случайного процесса. Полученные данные кинетики термолитза гудронов могут быть использованы для предсказания времени процесса, степени превращения, выхода продуктов и составления материального баланса при времени и температуре, характерной для процесса висбрекинга.

Ранее Валявиным Г.Г., Доломатовым М.Ю. и др. было показано, что если рассматривать процесс термолитза нефтяных остатков как процесс первого порядка, то имеет место кинетический компенсационный эффект, который выражается в зависимости логарифма эффективной предэкспоненты уравнения Аррениуса от эффективной энергии активации. В нашем случае также представляет интерес исследование кинетического компенсационного эффекта для процесса, описанного кинетическим законом (5).

Выражение для кинетического компенсационного эффекта имеет вид:

$$E_a = q_1 \cdot \ln k_0 + q_2, \quad (8)$$

где E_a - эффективная энергия активации, кДж/моль;

q_1, q_2 - константы кинетического компенсационного эффекта, кДж/моль;

k_0 - эффективная предэкспонента реакции, с^{-1} .

На основе полученных кинетических параметров построена зависимость логарифма эффективной предэкспоненты уравнения Аррениуса от эффективной энергии активации для интервалов температур $400-425^\circ\text{C}$ и $425-450^\circ\text{C}$ (рисунок 2).

Закономерность (5), согласно рисунку, выполняется во всем диапазоне интервалов температур $400-425^\circ\text{C}$ и $425-450^\circ\text{C}$ для различных компонентов сырья, что подтверждают высокие значения коэффициентов детерминации $R^2=0,99$,

следовательно, кинетические параметры процесса термолитза, несмотря на свое различие и разную природу сырья, подчиняются одному и тому же кинетическому компенсационному эффекту.

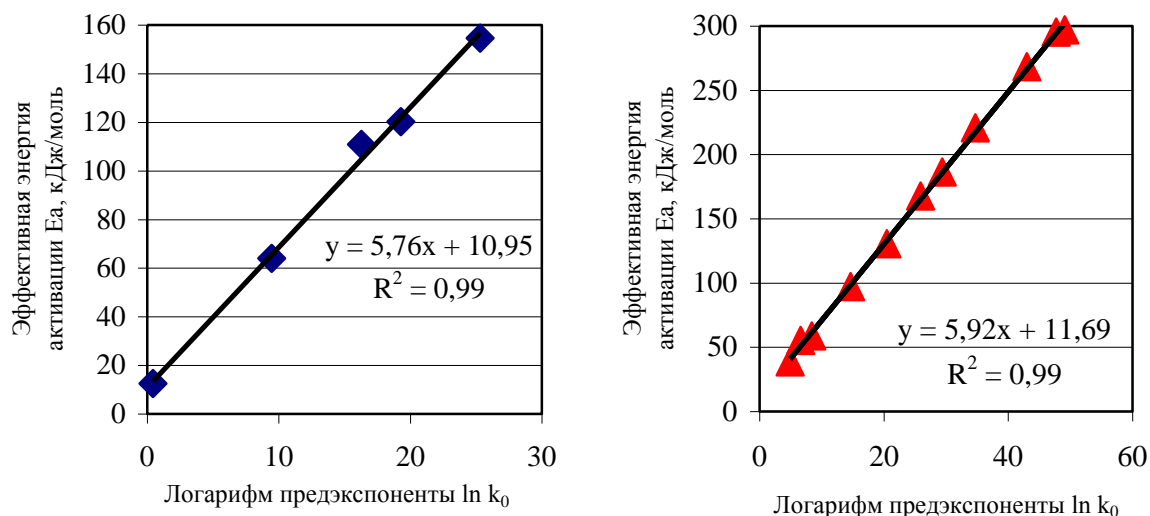


Рисунок 2 – Кинетический компенсационный эффект при термолитзе гудрона при температурах 400-425°C (а) и 425-450°C (б)

Установленный кинетический компенсационный эффект процесса термолитза позволяет предсказать константу скорости по эффективным кинетическим параметрам процесса.

Исследование компенсационного эффекта вязкости проводили для образцов гудронов, приведенных в таблице 4. На основе экспериментальных данных построены зависимости логарифма динамической вязкости остатка висбрекинга при 80 °С от обратной температуры $1/T$, где T – температура процесса в Кельвинах (рисунок 3). Для расчетов были взяты значения до точки минимума вязкости.

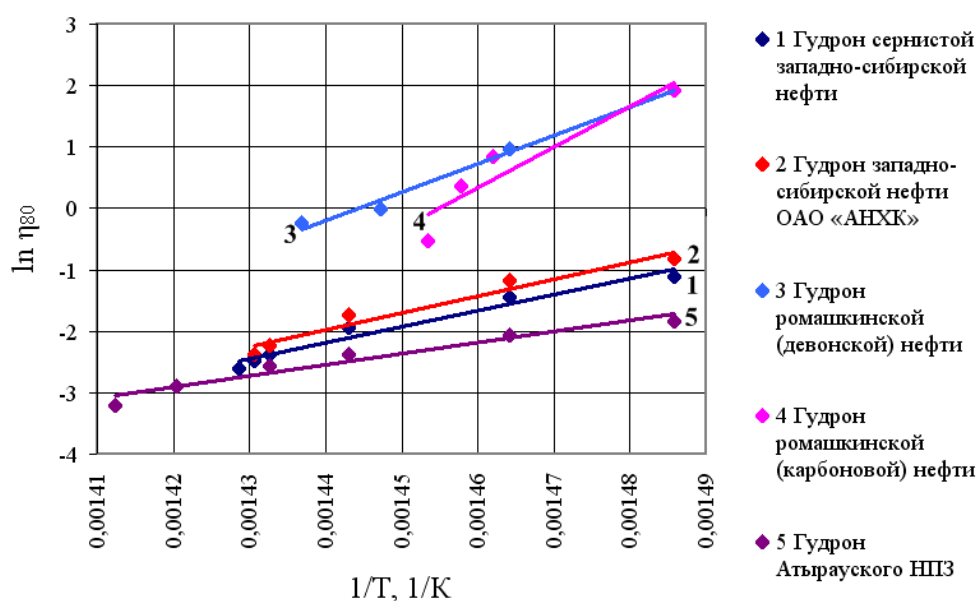


Рисунок 3 – Зависимость логарифма динамической вязкости остатка при 80 °С от обратной температуры

С позиции кинетической теории жидкого состояния и теории химических реакций рассмотрим изменение вязкости продукта, измеренной при 80°C, как функцию температуры процесса висбрекинга. Для этого используем уравнение Аррениуса-Эйринга, описывающее температурную динамику изменения скорости химических реакций, так и температурную динамику изменения вязкости:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(E_a/RT), \quad (9)$$

где η_0 - предэкспонента динамической вязкости, Па·с;

R - универсальная газовая постоянная 8,31 Дж/(моль·К);

E_a - энергия активации, Дж/моль;

T - температура, К.

Кроме того, известно, что энергия активации равна работе, которую необходимо затратить для преодоления сил межмолекулярного взаимодействия и химической реакции. В рамках кинетической теории свободная энергия активации вязкости ΔG выражается зависимостью:

$$\Delta G = \Delta G_0 + \Delta G_a, \quad (10)$$

где ΔG_0 - свободная энергия активации в маловязкой среде, кДж/моль;

ΔG_a - свободная энергия активации в высоковязкой среде, обусловленная химической реакцией, и энергия перемещения молекул, которые описываются известным уравнением Гиббса:

$$\Delta G_a = E_a - T\Delta S_a, \quad (11)$$

где ΔS_a - энтропия активации, Дж/(моль·К).

Тогда изменение вязкости определяется свободной энергией активации:

$$\eta = \exp(\Delta G/RT) = \exp(\Delta G_0/RT) \cdot \exp(\Delta G_a/RT) = \sigma_0 \cdot \exp(\Delta G_a/RT), \quad (12)$$

где $\sigma_0 = \exp(\Delta G_0/RT)$, Па·с.

По формуле Фроста константа σ_0 зависит от температуры и молярной массы:

$$\sigma_0 = T \cdot (6,6 - 2,25 \lg M) \cdot 10^{-8}, \quad (13)$$

где M - средняя молярная масса вещества при температуре T, г/моль.

С учетом (11) и (12) получаем:

$$\eta = \sigma_0 \cdot \exp(-\Delta S_a/R) \cdot \exp(E_a/RT). \quad (14)$$

Из соотношения (14) следует выражение для изменения энтропии:

$$\Delta S_a = (\ln \eta - \ln \eta_0) \cdot R \quad (15)$$

Интерес представляет выявление общих закономерностей изменения вязкости, характерных для гудронов, через зависимость (9). После логарифмирования уравнения (9) зависимость эффективной энергии активации от логарифма эффективной предэкспоненты выражается следующим уравнением:

$$E_a = (\ln \eta - \ln \eta_0) RT \quad (16)$$

Эффективная энтропия активации вязкости приближенно оценивалась из соотношения (15), исходя из предположения, что σ_0 имеет значения в пределах от $1 \cdot 10^{-6}$ до $3,86 \cdot 10^{-6}$ Па·с.

Зависимость эффективной энергии активации и эффективной энтропии активации описывается уравнением:

$$E_a = (\ln \eta - \ln \sigma_0) RT + T\Delta S_a \quad (17)$$

Обработку данных температурных зависимостей вязкости проводили методом наименьших квадратов. Значения логарифма эффективной предэкспоненты, эффективной энергии активации и эффективной энтропии активации, полученные по (16), (17) на основе анализа экспериментальных данных, приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Значения логарифма эффективной предэкспоненты, эффективной энергии активации и эффективной энтропии активации

Сырье	Логарифм эффективной предэкспоненты $\ln \eta_0$	Эффективная энергия активации E_a , кДж/моль	Эффективная энтропия активации ΔS_a , кДж/(моль·К)
Гудрон сернистой западно-сибирской нефти	-39,80	217,01	0,224
Гудрон западно-сибирской нефти ОАО «АНХК»	-41,95	230,67	0,240
Гудрон ромашкинской (девонской) нефти	-66,36	381,86	0,438
Гудрон ромашкинской (карбоновой) нефти	-95,8	547,19	0,681
Гудрон Атырауского НПЗ	-28,70	150,90	0,135

На основе данных таблицы 7 построена линейная зависимость эффективной энергии активации от логарифма эффективной предэкспоненты (рисунок 4 а), которая представляет собой компенсационный эффект динамической вязкости.

Важно отметить, что линейный компенсационный эффект динамической вязкости выполняется для гудронов различной природы, с различными молярными массами во всем исследуемом диапазоне температур, что подтверждается высоким коэффициентом детерминации $R^2 = 0,99$.

По данным таблицы 7 построена зависимость эффективной энергии активации от эффективной энтропии активации (рисунок 4 б).

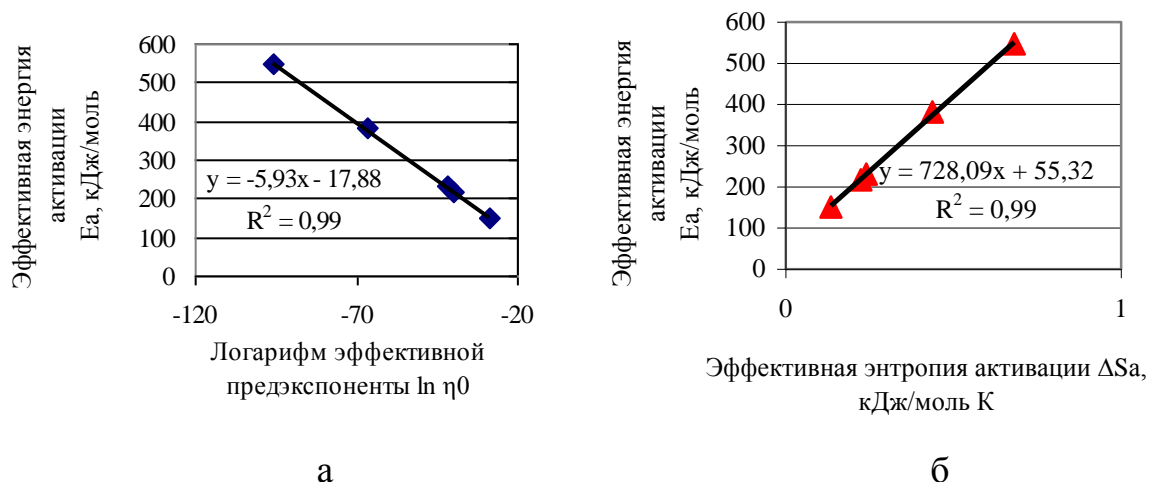


Рисунок 4 – Компенсационный эффект динамической вязкости (а) и зависимость эффективной энергии активации от эффективной энтропии активации (б)

Эмпирическую зависимость (17) подтверждает высокий коэффициент детерминации $R^2 = 0,99$. Согласно результатам исследований с ростом энтропии растет энергия активации вязкости.

Таким образом, независимо от механизма и химических превращений многокомпонентной среды компенсационный эффект сохраняется.

Установлено, что энергия активации в исследуемых образцах в области уменьшения вязкости изменяется в диапазоне от 150,90-547,19 кДж/моль, эффективная энтропия активации изменяется в диапазоне от 0,135 до 0,681 кДж/моль·К.

На практике, полученный компенсационный эффект вязкости и зависимость эффективной энергии активации от эффективной энтропии активации позволяют прогнозировать вязкость остатка висбрекинга при 80°C по одному из параметров, характеризующих кинетику этого процесса.

В четвертой главе построена и рассчитана многофакторная регрессионная математическая модель прогнозирования вязкости остатка висбрекинга для гудронов различной природы. Показателем качества продукта выбрана динамическая вязкость.

Исходными данными для построения модели были результаты экспериментов, полученные на лабораторной установке в условиях жидкофазного термического крекинга гудронов в реакторе с мешалкой при постоянном давлении 0,8 МПа (таблица 8). В качестве сырья использовались гудроны западно-сибирской нефти и нефти Атырауского НПЗ. Групповой химический состав образцов гудронов определялся с помощью жидкостной хроматографии на хроматографе «Градиент М».

Таблица 8 - Исходные данные для построения регрессионной модели

№	Вязкость остатка, Па·с	Степень конверсии, % масс.	Температура процесса, °С	Массовая доля парафино-нафтеновых % масс.	Массовая доля бициклических и полициклических ароматических, % масс.	Плотность сырья при 20 °С, кг/м ³
1	0,093	6,7	425	18,1	42,7	987
2	0,083	7,5	426	18,1	42,7	987
3	0,073	8,5	427	18,1	42,7	987
4	0,101	9,2	429	18,1	42,7	987
5	0,115	9,6	430	18,1	42,7	987
6	0,107	7,3	425	24,9	36,3	994
7	0,093	8,4	426	24,9	36,3	994
8	0,108	8,9	427	24,9	36,3	994
9	0,121	9,4	428	24,9	36,3	994
10	0,228	15,4	430	24,9	36,3	994
11	0,076	8,2	425	45,9	22,4	945
12	0,069	8,9	427	45,9	22,4	945
13	0,062	9,7	429	45,9	22,4	945
14	0,055	10,5	431	45,9	22,4	945
15	0,047	11,2	433	45,9	22,4	945
16	0,04	11,6	435	45,9	22,4	945
17	0,052	13,2	438	45,9	22,4	945
18	0,060	14,2	440	45,9	22,4	945

Для разработки прогнозной модели были выбраны основные факторы, оказывающие влияние на вязкость остатка висбрекинга: исходная вязкость сырья, степень конверсии, температура процесса, полный групповой химический состав и плотность сырья при 20 °С. В результате предварительных расчетов было

установлено, что при совместном влиянии всех отобранных факторов исходная вязкость сырья, массовая доля моноциклических ароматических и асфальто-смолистых веществ не оказывают влияния на вязкость остатка, т.к. коэффициенты для этих факторов были равны нулю. Поэтому при расчетах регрессионной математической модели их значения не учитывались.

В качестве выходного параметра Y взяты абсолютные значения вязкости.

На основе экспериментальных данных известным методом регрессионного анализа была построена модель:

$$Y = A_1 X_1 + A_2 X_2 + A_3 X_3 + A_4 X_4 + A_5 X_5, \quad (18)$$

где A_1 - A_5 – коэффициенты, характеризующие изменение вязкости с изменением определенного фактора;

X_1 – степень конверсии, % масс.;

X_2 – температура процесса, °C;

X_3 – массовая доля парафино-нафтеновых фракций в смеси, % масс.;

X_4 – массовая доля бициклических и полициклических ароматических фракций в смеси, % масс.;

X_5 – плотность сырья при 20 °C, кг/м³.

В результате оценки параметров уравнения множественной регрессии матричным методом наименьших квадратов были рассчитаны соответствующие коэффициенты регрессии для каждого фактора, которые приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Коэффициенты и факторы регрессионной модели вязкости остатка

Фактор	Коэффициент модели	
X_1 – степень конверсии, % масс.	$A_1, \frac{\text{Па} \cdot \text{с}}{\% \text{масс.}}$	0,0220
X_2 – температура процесса, °C	$A_2, \frac{\text{Па} \cdot \text{с}}{^\circ \text{C}}$	-0,0097
X_3 – массовая доля парафино-нафтеновых фракций в смеси, % масс.	$A_3, \frac{\text{Па} \cdot \text{с}}{\% \text{масс.}}$	0,0198
X_4 – массовая доля бициклических и полициклических ароматических фракций в смеси, % масс.	$A_4, \frac{\text{Па} \cdot \text{с}}{\% \text{масс.}}$	0,0238
X_5 – плотность сырья при 20 °C, кг/м ³	$A_5, \frac{\text{Па} \cdot \text{с} \cdot \text{м}^3}{\text{кг}}$	0,0027

Таким образом, многофакторная регрессионная модель с учетом значений коэффициентов имеет вид:

$$Y = 0,0220 X_1 - 0,0097 X_2 + 0,0198 X_3 + 0,0238 X_4 + 0,0027 X_5 \quad (19)$$

Наибольшее влияние на вязкость остатка оказывает суммарная массовая доля бициклических и полициклических ароматических фракций в гудроне. Так, при увеличении суммарной массовой доли бициклических и полициклических ароматических фракций на 1 % масс., произойдет увеличение вязкости остатка на 0,0238 Па·с. Увеличение температуры процесса на 1 °C снизит вязкость продукта на 0,0097 Па·с. Увеличение массовой доли парафино-нафтеновых фракций на 1%

масс., увеличит вязкость остатка на 0,0198 Па·с, увеличение плотности сырья на 1 кг/м³ увеличит вязкость остатка на 0,0027 Па·с.

Адекватность рассчитанной модели подтверждает оценка коэффициента множественной корреляции, нормированного коэффициента корреляции, коэффициента детерминации, средней относительной ошибки и оценка по критерию Фишера. Коэффициент множественной корреляции расчетный $R=0,97$, $R>0,6$; нормированный коэффициент корреляции расчетный $R_{\text{норм}}=0,9$, $R>0,6$; расчетный коэффициент детерминации $R^2=0,93$, $R^2>0,5$; расчетный критерий Фишера равен 32,72, он выше, чем табличный 3,11. Средняя относительная ошибка составила 9,9 %, что говорит о хорошем качестве модели.

Разработанная многофакторная регрессионная математическая модель позволяет по характеристикам сырья, степени конверсии и температурному режиму процесса оценить значения вязкости получаемого остатка висбрекинга.

На основе полученной модели предлагается следующая последовательность действий при прогнозировании вязкости остатка процесса висбрекинга:

- проводятся анализы с определением группового химического состава и плотности сырья при 20 °С;
- выбирается температура процесса и степень конверсии;
- по данным анализов, степени конверсии и температуре процесса по многофакторной модели (19) оценивается значение вязкости остатка висбрекинга.

Предлагаемую модель можно использовать для прогнозирования вязкости остатка при проектировании и эксплуатации установок висбрекинга гудронов с вязкостью сырья порядка 0,3 - 0,5 Па·с и в интервале температур 425-440°С.

Получить требуемое (минимальное) значение вязкости продукта возможно только подбором взаимосвязанных параметров процесса висбрекинга: температуры, времени контакта и степени конверсии. Значение каждого из параметров процесса висбрекинга, прежде всего, зависит от используемого сырья.

Как правило, минимум вязкости располагается при конверсии 8-10 % масс., что подтверждают данные лабораторных экспериментов. Время контакта и температура имеют обратную зависимость, т.е. с увеличением температуры процесса время контакта снижают и наоборот. Время контакта также зависит от аппаратного оформления реакторного блока (трубчатая печь и реакционная камера).

Основным недостатком известных конструкций реакционных аппаратов существующих установок висбрекинга следует признать быстрое закоксовывание корпуса реактора за счет наличия застойных зон, которое требует частых остановок установки на ремонт и удаления коксоотложений. Наличие застойных зон и скорость формирования отложений кокса на стенках реакционного аппарата зависят от скорости потока по сечению аппарата и траектории движения потока реакционной массы.

Поэтому при разработке новых конструкций реакционных камер учитывались недостатки уже известных конструкций, в связи с чем аппарат не должен иметь внутренних устройств-тарелок, которые сами обрастают коксовыми отложениями и увеличивают гидравлическое сопротивление (снижают скорость

потока). Сечение аппарата, по возможности, должно иметь одинаковую площадь по всей его длине, что характерно для аппаратов «идеального вытеснения».

Предложенные конструкции реакционных аппаратов (рисунок 5) для жидкофазного термического крекинга снижают скорость коксоотложения на стенках аппарата за счет отсутствия застойных зон и эффективного центробежного перемещения потока. Внутренняя оболочка реактора позволяет более полно использовать тепловую энергию и создавать однородность распределения температуры по профилю аппарата, а также исключает перегрев. Обе конструкции имеют устройство ввода сырья (маточник), обеспечивающее формирование сырьевого потока. Съемные элементы и простота конструкции облегчают очистку корпуса аппарата.

Конструкции реакторов (рисунок 5 а, б) защищены патентами РФ №2370521 и № 2372378.

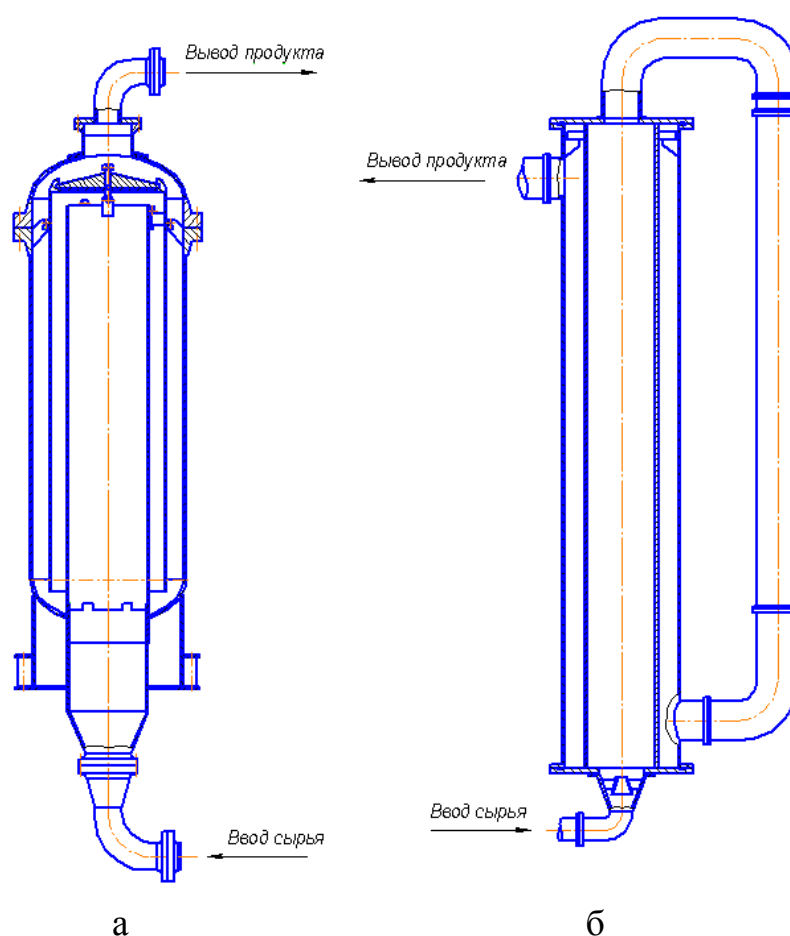


Рисунок 5 – Реакционные камеры жидкофазного термического крекинга

Целью разработки новой конструкции трубчатой печи было снижение вероятности закоксовывания теплопередающей поверхности и увеличение межремонтного пробега установки висбрекинга гудрона, а также большая энергетическая мощность при компактных размерах.

Как известно, от конструктивного оформления змеевика трубчатой печи зависит величина гидравлического сопротивления, срок службы калачей и длительность межремонтного пробега.

Предложенная конструкция двухкамерной трубчатой печи для установки висбрекинга гудрона (рисунок б) имеет камеры конвекции и радиации, что

обеспечивает более равномерный нагрев сырья. Конструктивные особенности спирального навитого змеевика способствуют оптимальному теплоподводу и плавному гидродинамическому режиму, что снижает вероятность гидроударов и уменьшает скорость износа металла змеевиков. Расстояния между трубами змеевика могут быть различными, поскольку шаг расположения труб не ограничивается конструкцией отвода. Кроме того, при изготовлении змеевика можно использовать отводы с шагом $t=3d$, для которых местные гидравлические сопротивления намного меньше, чем в отводах с шагом $t=2d$. Спаренный характер змеевика и экранирование спиральным змеевиком всех четырех сторон печи обеспечивают ее компактность и повышенную энергетическую мощность. Сокинг-секция, расположенная в выходной части радиантного спирального змеевика, изготовленная из трубы большего диаметра, поддерживает более стабильный режим термообработки сырья. Данная конструкция печи позволяет увеличить межремонтный пробег установки за счет снижения вероятности закоксовывания теплопередающей поверхности и может быть использована на различных установках крупнотоннажных нефтеперерабатывающих производств.

Конструкция трубчатой печи защищена патентом РФ №2402593.

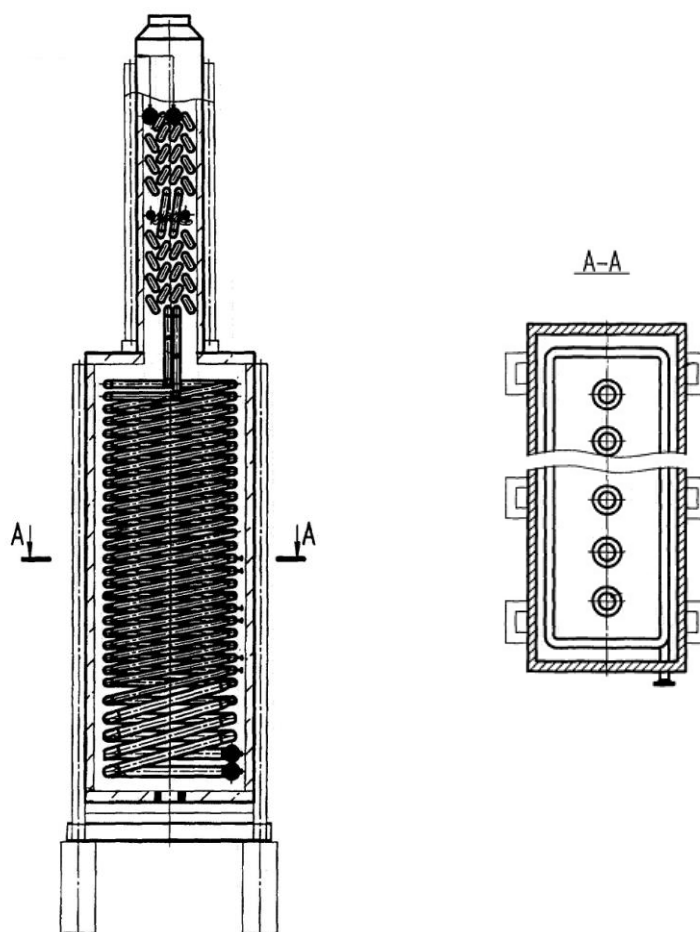


Рисунок 6 - Двухкамерная трубчатая печь

На комплексе нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов ОАО «ТАНЕКО» (Республика Татарстан) в 2011-2012 году ГУП «ИНХП РБ» была успешно внедрена технологическая схема установки висбрекинга высоковязкого гудрона (рисунок 7) с использованием предложенных новых конструкций реакционного аппарата (рисунок 5 а) и трубчатой печи (рисунок 6).

В качестве сырья используется гудрон из смеси ромашкинской (девонской) и ромашкинской (карбоновой) нефтей.

Фактические и проектные данные материального баланса установки висбрекинга гудрона ОАО «ТАНЕКО» приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Материальный баланс установки висбрекинга гудрона ОАО «ТАНЕКО»

Продукты	Проектные данные, % масс.		Фактические данные, % масс.
	гудрон ромашкинской (девонской) нефти	гудрон ромашкинской (карбоновой) нефти	
Топливный газ	3,26	3,01	2,03
Сероводород	0,34	0,89	0,48
Нафта	4,80	3,30	4,83
Остаток висбрекинга	91,40	92,60	92,50
Потери	0,20	0,20	0,54
Всего	100,0	100,00	100,00

Как видно из таблицы, достигнутые фактические показатели по выходу нефти и остатка висбрекинга практически полностью совпадают с проектными.

Фактические данные по анализам образцов сырья и получаемого стабильного остатка висбрекинга приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Фактические результаты анализов сырья и остатка висбрекинга

Показатели	Исходный гудрон	Стабильный остаток висбрекинга
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1002,3	998,7
Содержание серы, %	2,67	2,33
Вязкость при 100 °С, сСт	1074	52
Вязкость условная по ГОСТ 11503-74, с	192	8
Температура вспышки, °С	284	138

В процессе висбрекинга из гудрона вязкостью при 100 °С равной 1074 сСт получается остаток висбрекинга вязкостью 52 сСт, что практически соответствует требованиям на котельное топливо марки М-100 (вязкость при 100 °С до 50 сСт). Другие параметры, определяющие качество котельного топлива (температура вспышки, содержание серы) полностью удовлетворяют требованиям ГОСТ 10585-99.

Гудрон после дозирования в него турбулизатора (керосиновой фракции), предварительно нагретый в теплообменниках Т-1 и Т-2, поступает двумя потоками в трубчатые печи П-1, П-2 и далее с температурой 440-450°С в реакторы Р-1, Р-2. Благодаря выбранным конструкциям змеевиков печей и реакторов реакционная масса висбрекинга пребывает в этих аппаратах менее 5 минут и после захлаживания дистиллятным квенчем поступает с температурой 390-395°С в зону питания колонны фракционирования К-1. Из колонны К-1 выводятся сверху - газ и пары нефти, сбоку - керосиновая фракция, снизу - нестабильный крекинг-остаток. Избыточное тепло в колонне К-1 отводится потоком циркуляционного орошения, выводимого из аккумулятора и охлажденного в змеевике парогенератора Т-3. После этого охлажденный поток циркуляционного орошения частично подается в качестве квенча в поток

реакционной массы, выводимой из реакторов Р-1, Р-2 в К-1. Остальная часть потока циркуляционного орошения возвращается в две точки колонны К-1 выше и ниже зоны отбора. Одновременно сбоку колонны К-1 (из аккумулятора) самотеком выводится газойлевая фракция, которая перепускается в колонну стабилизации крекинга-остатка К-3. Вывод керосиновой фракции из К-1 осуществляется через отпарную колонну К-2, пары с верха К-2 подаются выше точки ввода газойля в колонну К-3.

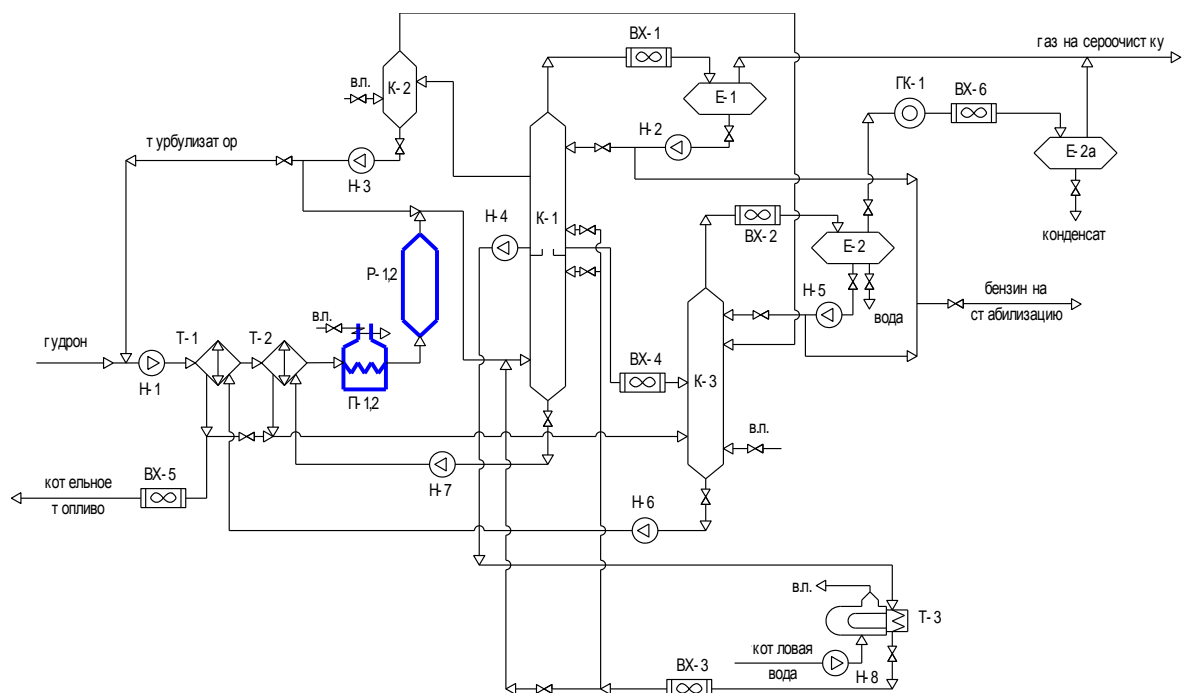


Рисунок 7 – Принципиальная технологическая схема установки висбрекинга высоковязкого гудрона ОАО «ТАНЕКО»

Такой режим работы фракционирующей колонны К-1 устраняет наличие в дистилляте колонны К-1 паров воды, что исключает возникновение сильно агрессивной коррозионной среды в верхней части К-1 и в теплообменнике ВХ-1. В колонне К-3, работающей в условиях подачи водяного пара в низ колонны, осуществляется отпарка остатка газа и бензиновых углеводородов от кубового продукта. В результате формируется стабильный крекинг-остаток, выкипающий выше 150°C, который после охлаждения в теплообменнике Т-1 частично возвращается в К-3 в смеси с потоком нестабильного крекинг-остатка для снижения температуры потока на входе в колонну К-3 до 270°C, остальная часть крекинг-остатка выводится с установки, охлаждаясь в ВХ-5. В результате такой обработки стабильный крекинг-остаток содержит минимум сероводорода, что существенно сокращает расходы на применение серопоглощающей присадки для доведения качества крекинг-остатка по содержанию сероводорода до требований ГОСТ на котельное топливо. Газы и пары, выводимые сверху колонн К-1, К-3, конденсируются, охлаждаются и разделяются соответственно в рефлюксных емкостях Е-1 и Е-2. Дистилляты этих колонн (нафта) частично возвращаются в виде острого орошения на верх колонн К-1, К-3, а их основная часть после смешения идет на узел стабилизации бензина. Потоки газа с верха

рефлюксной емкости Е-1 и газа с верха рефлюксной емкости Е-2 (после компремирования) объединяются и идут на очистку от сероводорода.

В результате такого аппаратурного оформления процесса висбрекинга товарными продуктами на установке являются топливный газ, сероводород, стабильная нефтя и крекинг-остаток. На установке доведен до минимума объем кислой воды.

Практическое применение в ОАО «ТАНЕКО» трубчатой печи и одной из конструкций реактора полностью подтвердило их эффективность и работоспособность, межремонтный пробег установки достиг 11-12 месяцев при коэффициенте снижения вязкости гудрона более чем в 20 раз.

Выводы

1 В рамках модели случайного процесса изучена макрокинетика термолиза гудронов с различным содержанием асфальто-смолистых веществ, ароматических и парафиновых углеводородов. Показано, что кинетика образования продуктов висбрекинга подчиняется кинетическому закону $C = C_0 \cdot e^{-k_1 t^{n_1}}$, что подтверждается обработкой экспериментальных данных. В ходе расчетов установлено, что для различных компонентов сырья эффективная энергия активации и логарифм эффективной предэкспоненты термолиза находится в диапазоне 12,5–296,9 кДж/моль и 0,4-49,1 соответственно, а безразмерные константы n лежат в интервале 0,007-0,67. Установленный кинетический компенсационный эффект случайного процесса термолиза позволяет предсказать константу скорости по одному из кинетических параметров процесса.

2 На основе полученных экспериментальных данных по картине изменения вязкости продукта по уравнению Аррениуса-Эйринга определена энергия активации и энтропия изменения вязкости исследуемых образцов. Установлен компенсационный эффект динамической вязкости процесса термолиза, который может быть использован для прогнозирования динамической вязкости остатка висбрекинга.

3 Разработана многофакторная регрессионная математическая модель для прогнозирования вязкости остатка висбрекинга на основе данных по групповому химическому составу, плотности сырья и заданным значениям степени конверсии, температуры процесса. Разработанная модель может быть использована для прогнозирования вязкости остатка при проектировании и эксплуатации установок висбрекинга гудронов с вязкостью сырья порядка 0,3 - 0,5 Па·с в интервале температур 425-440°C.

4 Предложены усовершенствованные конструкции реакционной камеры и трубчатой печи для процесса висбрекинга, которые позволяют значительно увеличить продолжительность эксплуатации установки за счет снижения скорости коксоотложения в аппаратах. Варианты конструкций реакционной камеры (патент РФ №2370521) и трубчатой печи (патент РФ №2402593) были использованы при разработке технических проектов реакторного блока и апробированы на установке висбрекинга гудрона в ОАО «ТАНЕКО». Межремонтный пробег установки достиг 11-12 месяцев при коэффициенте снижения вязкости гудрона более чем в 20 раз.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

Статьи в журналах из списка ВАК РФ:

1 Доломатов М.Ю., Низамова Г.И. Особенности кинетики термоллиза высококипящих углеводородных фракций // Химическая технология.- 2015.- №11.- С.680-686.

2 Доломатов М.Ю., Низамова Г.И. Закономерности кинетики термоллиза нефтяных остатков// Нефтепереработка и нефтехимия.- 2015.- №9.- С.13-15.

3 Доломатов М.Ю., Низамова Г.И., Хайрудинова С.С. Особенности макрокинетики термоллиза многокомпонентных углеводородных систем // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело».- 2015.- №4.- С.172-185.

4 Тихонов А.А., Низамова Г.И., Доломатов М.Ю. Конструктивные особенности реакционных камер установок висбрекинга //Башкирский химический журнал.- 2015.- №3, Т.22.- С.58-69.

Патенты:

5 Патент №2372378 РФ Реактор для жидкофазного термического крекинга / Теляшев Э.Г., Мингараев С.С., Хайрудинов И.Р., Хайрудинова (Низамова) Г.И., Теляшев Г.Г., Ягудин М.Н., Тихонов А.А. // Б.И.- 2009.- №31.

6 Патент №2370521 РФ Реактор для жидкофазного термического крекинга / Тихонов А.А., Мингараев С.С., Хайрудинов И.Р., Хайрудинова (Низамова) Г.И., Теляшев Г.Г. // Б.И.- 2009.- №29.

7 Патент № 2402593 РФ Трубчатая печь / Хайрудинов И.Р., Ягудин М.Н., Таушев В.В., Хайрудинова (Низамова) Г.И., Теляшев Э.Г. // Б.И.- 2010.- №30.

8 Патент №2358003 РФ Способ очистки змеевика печи от коксоотложений, устройства для очистки (варианты) и установка для осуществления способа / Таушева Е.В., Хайрудинов И.Р., Таушев В.В., Хайрудинова (Низамова) Г.И., Теляшев Э.Г.// Б.И.- 2009.- №16.

Публикации в других изданиях:

9 Хайрудинов И.Р., Тихонов А.А., Низамова Г.И., Теляшев Э.Г. Реакционные камеры для жидкофазной термодеструкции нефтяных остатков // Международная научно-практическая конференция: «Нефтепереработка – 2014» (Уфа, 2014 г.): Материалы конференции.- Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2014.- С.213-214.

10 Низамова Г.И. Особенности аппаратурного оформления и очистки змеевика трубчатой печи установок висбрекинга // Международная научно-практическая конференция: «Новые задачи технических наук и пути их решения» (Часть 2) : Материалы конференции.- Уфа: АЭТЕРНА, 2015.- С.49-52.

11 Доломатов М.Ю., Низамова Г.И. Нестационарная кинетика процессов термоллиза многокомпонентных высокомолекулярных углеводородных систем // Международная научно-практическая конференция: «Нефтепереработка – 2015» (Уфа, 2015): Материалы конференции.- Уфа, ГУП ИНХП РБ, 2015.- С.158-160.

12 Доломатов М.Ю., Низамова Г.И., Журавлева Н.А. Нелинейная математическая модель определения вязкости остатка висбрекинга для гудронов различной природы // 5-я Международная научно-практическая конференция:

«Современные материалы, техника и технология»: Материалы конференции.- Курск: Юго-западный ГУ, ЗАО «Университетская книга», 2015.- С.47-50.

13 Таушев В.В., Хайрудинов И.Р., Теляшев Э.Г., Таушева Е.В., Султанов Ф.М., Таушева Н.А., Низамова Г.И., Тихонов А.А. Реконструкция установки висбрекинга нефтяных остатков // Нефтепереработка и нефтехимия.- 2015.- №5.- С.3-6.

14 Хайрудинов И.Р., Хайрудинова (Низамова) Г.И., Абызгильдин Ю.М. Рациональный способ проведения процесса термического крекинга сернистых нефтяных остатков // Сборник научных статей III–ей Международной научно-технической конференции «Инновации и перспективы сервиса» (Уфа, декабрь 2006): Материалы конференции.- Уфа: УГАЭС, 2006.- С.136-137.

15 Хайрудинов И.Р., Хайрудинова (Низамова) Г.И., Абызгильдин Ю.М. Особенности химизма процесса термического крекинга сернистых нефтяных остатков // VII конгресс нефтегазопромышленников России. Материалы международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка и нефтехимия 2007» (Уфа, 22 мая 2007 г.): Материалы конференции.- Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2007.- С.67-68.

16 Хайрудинов И.Р., Хайрудинова (Низамова) Г.И., Абызгильдин Ю.М. Проблемы оптимизации процесса висбрекинга высоковязких гудронов // VII конгресс нефтегазопромышленников России. Материалы международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка и нефтехимия 2007» (Уфа, 22 мая 2007 г.): Материалы конференции.- Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2007.- С.69-71.

17 Хайрудинов И.Р., Хайрудинова (Низамова) Г.И., Абызгильдин Ю.М. Метод прогнозирования и реакционный аппарат для оптимизации процесса висбрекинга высоковязкого гудрона // III Научно - практическая конференция «УралТехнострой Туймазыхиммаш» (Туймазы, 2007 г.): Материалы конференции.- Туймазы: УралТехнострой, 2007.- С.121-122.