

На правах рукописи



ВОСТРИКОВА ЮЛИЯ ВЛАДИМИРОВНА
РАЗРАБОТКА РЕАГЕНТОВ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ
КОКСООБРАЗОВАНИЯ В ПЕЧИ ВИСБРЕКИНГА

2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва, 2023

Работа выполнена на кафедре технологии переработки нефти Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина»

Научный руководитель: **Капустин Владимир Михайлович**
доктор технических наук, профессор кафедры технологии переработки нефти Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина» (ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина), г. Москва

Официальные оппоненты: **Томин Виктор Петрович**
доктор технических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Тюкилина Полина Михайловна
доктор технических наук, заместитель генерального директора по инженерно-техническому сопровождению и внедрению Открытого акционерного общества «Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке»

Мустафин Ильдар Ахатович
кандидат технических наук, доцент кафедры технологии нефти и газа ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Защита состоится «29» декабря 2023 года в 11⁰⁰ на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций ПДС 2022.014 при Российском университете дружбы народов имени Патриса Лумумбы по адресу: г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3, ауд. 368.

Отзывы направлять по адресу: 117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6, ПДС 2022.014.

С диссертацией можно ознакомиться в Учебно-научном информационном библиографическом центре Российского университета дружбы народов по адресу: 117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

Автореферат разослан « 28 » ноября 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат геолого-минералогических наук  В.М. Бугина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Необходимость углубленной переработки нефти делает для многих стран, включая и Россию, особенно актуальной проблему реализации процесса висбрекинга. Главный недостаток висбрекинга — это коксоотложение на змеевиках печей, стенках реактора и колонны, что приводит к снижению эффективности процесса, уменьшению межремонтного «пробега» установки, а в конечном счете — снижению ее производительности из-за преждевременных остановок для чистки и удаления кокса из труб печи и сокинг-секции. В настоящее время для решения данной проблемы применяют различные технологии — как проверенные временем, так и современные методы очистки установки. К проверенным технологиям относятся такие методы, как пропарка змеевиков печи водяным паром от отложений с последующей механической очисткой персоналом установки выносной камеры и колонны от загрязнений. Активное развитие получил химический способ очистки технологических аппаратов и трубопроводов от отложений с помощью растворителей или водяным паром (Фарамазов С. А., 1978). Пример современного метода — гидромеханическое удаление кокса с внутренней поверхности аппарата с помощью скребера с мягким сердечником. Процесс гидромеханической очистки оборудования эффективный, но дорогостоящий.

Иностранные компании предлагают эффективное снижение образования коксовых отложений при постоянной реагентной обработке установок висбрекинга.

Технологические разработки выдающихся советских и российских ученых, осуществленные в контексте исследования термических процессов (М. Д. Тиличев, С. Н. Обрядчиков, Р. З. Магарил, З. И. Сюняев, С. Р. Сергиенко, М. Е. Левинтер и др.), легли в основу изучения их влияния на процесс коксообразования. Известно, что наиболее эффективное воздействие на процесс ингибирования образования кокса оказывают серо- и фосфорсодержащие реагенты. Они находят практическое применение в процессе пиролиза, что отмечено как в отечественных, так и в зарубежных исследованиях (Н. Л. Солодова, А. И. Абдуллин, Ф. Г. Жагфаров, А. Б. Карпов, В. Ю. Василенко, Б. А. Сорокин).

Изучение процесса коксообразования и коксоотложения в лабораторных условиях, влияние реагентов и отдельных органических и неорганических добавок на ингибирование коксообразования на внутренней поверхности змеевиков печи и сокинг-секции в процессе висбрекинга гудрона *является перспективной задачей* и представляет большой интерес для дальнейших исследований. Анализ работы оборудования в промышленных условиях показал, что именно в начальный период процесса происходит усиленное образование коксовых частиц на поверхности оборудования. Исследования

проводились с помощью тепловизора на установках АО «Газпромнефть — МНПЗ» и ПАО «ЛУКОЙЛ-Ухтанефтепереработка». В этой связи актуальными представляются проведение исследований по поиску и разработке отечественных реагентов, применимых для эффективной защиты аппаратуры установок висбрекинга, а также разработка технологий их получения.

Под пассиватором в работе понимается реагент, который снижает как адгезию коксовых частиц к металлической поверхности змеевиков печей, выносной камеры и колонны, так и образование коксовых отложений в первые сутки после пуска установки.

Под ингибитором коксообразования в работе понимается реагент, замедляющий или предотвращающий образование кокса в термодеструктивных процессах.

Диспергант — реагент, который полностью или частично предотвращает образование отложений на катализаторе.

Степень разработанности темы исследования. Исследования механизма процесса висбрекинга представлены в трудах отечественных и зарубежных ученых (М. Л. Лобанов, Н. И. Кардолина, Н. Г. Россина, А. С. Юровских, З. И. Сюняев). Пути снижения коксообразования на установках висбрекинга представлены в трудах Н. Л. Солодовой, Н. А. Терентьева и др.

Цель данной работы — научное обоснование и разработка технологических решений для процесса висбрекинга, обеспечивающих увеличение межремонтного срока работы установки за счет снижения коксообразования на технологическом оборудовании, уменьшения его коррозии, а также повышения стабильности получаемого крекинг-остатка.

В работе поставлены следующие **задачи**:

1. Обоснование механизма коксообразования в процессе висбрекинга для совершенствования процесса ингибирования образования кокса.
2. Изучение влияния на процесс коксообразования гудрона отечественных и зарубежных реагентов в зависимости от их дозировки.
3. Оптимизация условий синтеза специальных реагентов для снижения отложений кокса, уменьшения коррозии оборудования, а также повышения стабильности крекинг-остатка, получаемого на установке висбрекинга.
4. Оптимизация работы лабораторной установки в целях проведения исследований по оценке эффективности снижения коксообразования в процессе висбрекинга.
5. Исследование существующих и разработанных реагентов для оценки эффективности защиты от интенсивного коксообразования на поверхности оборудования установок висбрекинга.

6. Разработка метода мониторинга коксоотложения и оценки эффективности специальных реагентов.

Методология и методы исследования. Теоретические методы исследования использовались для проработки научно-технической литературы по изучаемой теме. Экспериментальная часть исследования выполнялась на лабораторной установке периодического коксования с использованием современных методов анализа. Состав висбрекинг-остатка установлен с помощью микроскопа с 5×, 10× и 50× увеличением лаборатории ООО «Институт ГИПРОНИКЕЛЬ». Подсчет количества коксовых частиц выполнен в программе Image-Pro Plus с применением методов статистической обработки данных. В работе использовались теоретические и экспериментальные методы исследований.

Научная новизна работы

1. Выявлены условия синтеза, структура присадок, условия их воздействия на формирование кокса в висбрекинг-остаток на установках висбрекинга.

2. Впервые разработан отечественный пакет реагентов (ингибитор, диспергант, пассиватор) для комплексной защиты оборудования висбрекинга; выявлены основные закономерности и найдены оптимальные условия его применения.

3. Показана зависимость размера образования коксовых частиц от дозировки соответствующего ингибитора. Разработаны метод оценки висбрекинг-остатка на основе количества коксовых частиц в широком размерном диапазоне, а также «экспресс-метод» оценки эффективности пассиватора и дисперганта в лабораторных условиях.

Положения, выносимые на защиту

1. Методики синтеза пакета реагентов для защиты установок висбрекинга от коксообразования, включающие пассиватор, ингибитор коксообразования и диспергатор.

2. Корреляция между количеством образовавшихся коксовых частиц в висбрекинг-остатке и их размером при введении ингибитора коксообразования и без добавления реагента.

3. Методика оценки эффективности пассиватора и дисперганта в лабораторных условиях, «экспресс-методы».

Теоретическая значимость работы

1. На основе глубокого изучения химизма термического процесса висбрекинга были выделены этапы превращения углеводородного сырья в карбены и карбоиды (кокс).

2. Изучение постулатов школы З. И. Сяняева показало, что при введении добавки происходит переход из лиофобной коллоидной системы в лиофильную; подтверждено возникновение экстремальных состояний

нефтяных дисперсных систем. Анализ висбрекинг-остатка позволил установить критическую зависимость образования количества коксовых частиц от их размера при введении ингибитора коксообразования и без него. С введением присадки количество крупных коксовых частиц в системе снижается. Сольватный слой дисперсионной фазы растет до максимальных значений (h_{\max}) и препятствует слиянию коксовых частиц; коагуляция коксовых частиц практически прекращается и радиус коксовых частиц становится минимальный (r_{\min}).

Практическая значимость работы

1. Оптимизирована схема лабораторной установки периодического коксования с соответствующими температурными условиями для исследования реагента, обеспечивающего наиболее эффективную защиту установок висбрекинга.

2. Доказано, что применение пассиватора приводит к максимальной адгезии поверхности оборудования и заметно упрощает процесс извлечения образовавшихся коксовых отложений.

3. Определена максимально необходимая концентрация ингибитора для снижения образования частиц кокса, установлен наиболее эффективный состав дисперганта для предотвращения сшивания коксовых частиц.

4. Разработанные композиционные составы пакета реагентов могут применяться для снижения коксообразования и защиты оборудования установок висбрекинга на нефтеперерабатывающих заводах, что подтверждено актом о проведении опытно-промышленных испытаний по результатам диссертационного исследования в производственную деятельность.

Достоверность полученных результатов подтверждена достаточным объемом данных, выполненными с применением современных физико-химических методов анализа, а также современных программных продуктов для анализа полученных экспериментальных данных.

Апробация результатов. Результаты исследований доложены на всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука» (Красноярск, 2013, 2014); на международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной Году образования в Содружестве Независимых Государств «Перспектива Свободный-2016» (Красноярск, 2016); научно-практической конференции «Актуальные задачи нефтеперерабатывающего и нефтехимического комплекса» (Москва, 2018, 2021); XV Научно-практической конференции Итогового заседания технологической платформы и I Научной школы молодых ученых (Москва, 2023).

Личный вклад состоит в планировании и проведении исследований, анализе отечественных и зарубежных реагентов, разработке методики

синтеза реагентов, изучении полученных экспериментальных данных, подготовке публикации статей по результатам исследований.

Публикации. По результатам исследований было опубликовано семь печатных работ, в том числе три научно-технические статьи в журналах, рецензируемых ВАК, и четыре научных тезиса в сборниках материалов отраслевых российских и международных конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 180 страницах (русская версия) и включает 43 таблицы и 81 рисунок. Диссертация состоит из титульного листа, оглавления, введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы, включающего 113 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, поставлены ее цели и задачи; указаны методы и методология исследования, обеспечивающая воспроизводимость и достоверность исследований; приведены положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе проведен анализ литературных данных о сущности висбрекинга гудрона, основные технологические параметры процесса, технологические схемы его осуществления.

На основе учений школы З. И. Сюняева были изучены устойчивость сложных структурных единиц, а также переход системы из агрегативной устойчивости к кинетической (седиментационной) неустойчивой системе. Детально изучены механизм изменения дисперсности сложных структурных единиц под действием внешних сил, переход из одного критического состояния системы (h_{\max}, r_{\min}) в другое (h_{\min}, r_{\max}). Показаны влияние добавок на сольватные слои системы, степень ее дисперсности и кинетической устойчивости.

На основе изучения химии и механизма коксообразования (см. главу 1) выделены *этапы* образования кокса:

1) *отрыв парафиновых радикалов* от ароматического ядра тепловым крекингом и реакцией деалкилирования ароматики;

2) *дегидроциклизация* парафиновых цепей в кольцевые нафтеновые соединения на ядре ароматическим алкилатом и реакциями кольцевого сшития;

3) *полициклизация* ароматических ядер в пределах той же самой молекулы, с образованием небольших полициклических ароматических структур;

4) *изомеризация* акрилциклопентана на ядре, с образованием циклогексана;

5) *ароматизация* соединенного циклического нафтена на ядре, создающего соединенные ароматические кольца;

б) *полициклизация* ароматических ядер различных молекул с целью сформировать большую полициклическую ароматическую структуру реакциями конденсации, объединения циклов.

Рассмотрены современные способы защиты оборудования висбрекинга от коксоотложений. Отмечено, что для предотвращения коксоотложения во время технологического пробега установки необходим ввод реагентов (ингибиторов коксообразования, пассиваторов, диспергантов).

Анализ существующих на рынке реагентов показал, что сведения об эффективных реагентах, снижающих коксоотложение в процессе висбрекинга, отрывочны. Это говорит об актуальности как синтеза новых реагентов, так и исследования эффективности существующих, используемых в производстве и разработанных реагентов коксообразования в процессе висбрекинга.

Обосновано, что наибольшее воздействие на снижение коксообразования оказывают серо- и фосфорсодержащие органические соединения, а также реагенты, включающие органические и неорганические составляющие.

Во второй главе рассмотрены объекты и методы исследования. В качестве объекта исследования были выбраны гудроны с установок АТ-ВБ Производства № 1 АО «Газпромнефть — МНПЗ», «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез», ООО «Газпром нефтехим Салават». Приведена методика отбора проб в соответствии с ГОСТ 2517–85.

Приведены физико-химические свойства исследуемых нефтепродуктов (гудрон); методики определения оптимальных параметров процесса термического крекинга; методики лабораторных исследований висбрекинга гудронов, периодического коксования гудронов; методики определения физико-химических свойств висбрекинг-остатка; методы анализа и обработки экспериментальных данных.

Описаны схемы лабораторной установки жидкофазного термического крекинга в реакторе, пилотной установки висбрекинга.

Каждый этап исследования включал лабораторный эксперимент с использованием гудрона как без введения реагентов, так и с обработкой сырья/реактора реагентом с выбранной дозировкой (от 5 до 15 ppm) синтезированных активных элементов.

Висбрекинг-остаток подготавливали путем смешения его с органическим растворителем в соотношении «висбрекинг-остаток : гексан» 1:10. Микропрепарат анализировали на количество и размер микрочастиц в сравнении с образцом висбрекинг-остатка, полученного без реагентной обработки с помощью методов оптической и электронной микроскопии с высокой разрешающей способностью сканирования (микроскопы Levenhuk

1500 LED3 и Zeiss Axio Imager A2m, оснащенные программным обеспечением Thixomet PRO и JEOL JIB4501 соответственно). Снимок анализировался в программе *Celleste Image Analysis Suit*, позволяющей сортировать частицы по размеру, что и позволило сделать вывод об эффективности реагентной обработки.

Анализ содержания коксовых частиц висбрекинг-остатка в период проведения опытно-промышленных испытаний осуществлялся на анализаторе стабильности висбрекинг-остатка, который был предоставлен компанией Nalco. Данный способ основан на осаждении коксовых частиц посредством растворителя и анализа методом статического рассеяния света. Подсчет частиц в жидкости моделей ЛРА предназначен для измерений счетной концентрации частиц различного происхождения в жидкостях. Соотношение площадей освещенной и затемненной областей классифицирует частицу по ее размеру, а количество последовательных затемнений соответствует количеству частиц.

Физико-химические свойства гудрона и висбрекинг-остатка анализировали по стандартным методикам, представленным в соответствующих ГОСТах: плотность — по ГОСТ 3900–85; содержание серы — в соответствии с ГОСТ 1437–75; коксуемость по Конрадсону — согласно ГОСТ 19932–99; кинематическую вязкость — по ГОСТ 33–2000; температуру вспышки и воспламенения — по ГОСТ 4333–87.

Адгезия металлической поверхности реактора определялась по ГОСТ 31149–2014.

Эффективность действия существующих и разработанных реагентов рассчитывали по формуле

$$\text{Эффективность} = 100 \left(1 - \frac{m_2}{m_1} \right), \%, \quad (1)$$

где m_2 — масса коксовых отложений с реагентом, г; m_1 — масса коксовых отложений без реагента, г.

В третьей главе приводятся результаты исследований по разработке конкурентноспособного эффективного пакета реагентов для защиты от обильного коксообразования установки висбрекинга.

Анализ литературных данных позволил выделить активные органические соединения (R_3P , R_3PS (сульфид фосфина с радикалами), R_3PO , $R^1_3PNO_2R^2_3$, $C_{21}H_{21}P$) и определить их методику синтеза в лабораторных условиях для проведения исследований.

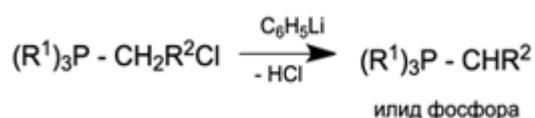
На основе анализа неорганических и органических соединений выбраны для изучения *пассивирующих свойств* ряд серо- и фосфорсодержащих реагентов. В связи с отсутствием на рынке реагентов сложных фосфорсодержащих соединений был произведен и оптимизирован синтез оксида фосфина и сульфида фосфина в лабораторных условиях.

Синтез оксида фосфина производился по реакции Виттига следующим образом:

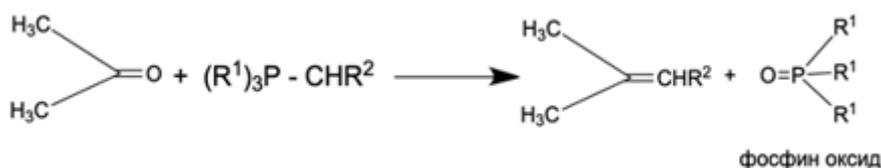
- Взаимодействие трехзамещенного фосфина с галогензамещенным алканом с образованием фосфониевой соли:



- Взаимодействие фосфониевой соли с фенилом лития с образованием илида фосфора (фосфорана). Данное соединение нестабильно и обладает высокой реакционной способностью:



- Илид фосфора взаимодействует с ацетоном с дальнейшим образованием фосфин оксида:

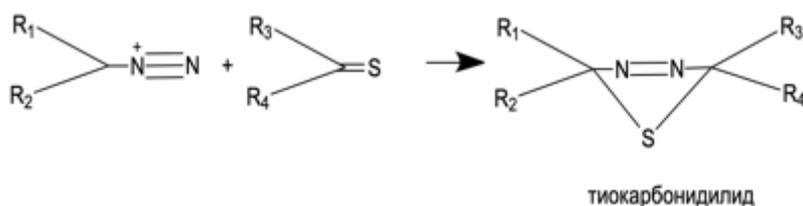


На основе анализа литературы предложен химизм *синтеза сульфида фосфина*.

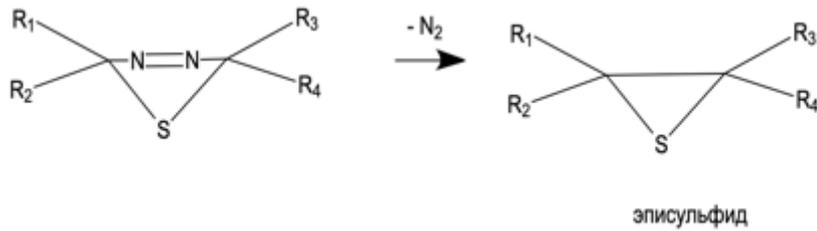
В качестве исходного сырья было выбрано диазосоединение.

- Диазосоединение образует пятичленное тиadiaзолиное кольцо, которое нестабильно, поэтому происходит мгновенное взаимодействие с тиокетоном.

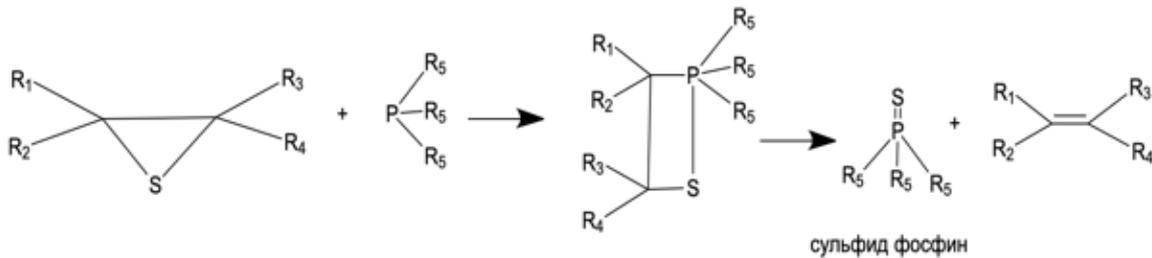
- Пятичленное тиadiaзолиное кольцо взаимодействует с тиокетоном с образованием тиокарбонидида:



- Илид циклизуется с образованием стабильного соединения — эписульфида:



• Эписульфид далее взаимодействует с молекулой фосфина с образованием сульфифосфана:



• Образовавшееся соединение вытесняет сульфид фосфина с образованием алкена, аналогично реакции Виттига.

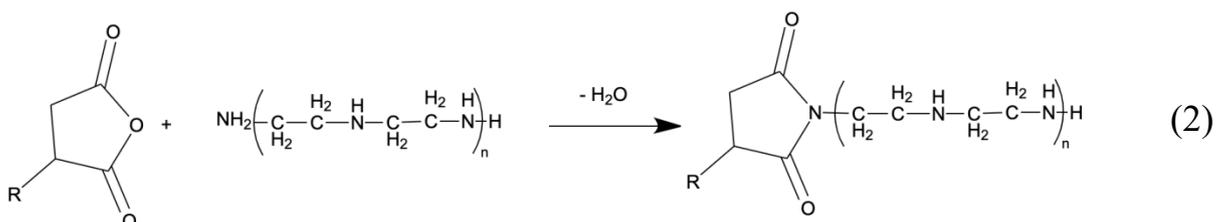
На основе выделенных соединений подобраны композиции активных веществ для присадки пассиватора (с П-1 по П-4).

Изучение свойств солей неорганических соединений позволили выделить группы элементов (группа IA — Li, K; группа IIА — Be, Mg, Ca, Ba) для составления композиции *ингибитора коксообразования*. Элементы этих групп не влияют на физические и химические характеристики готовых продуктов процесса висбрекинга.

Исключение составляет натрий. Изучение и анализ свойств данного металла и его соединений были проведены в лаборатории и промышленности, показав, что с увеличением концентрации солей натрия в гудроне происходит усиление коксообразования и коксоотложения в реакторе и змеевиках печей. Таким образом, соединения натрия представляют собой активные центры коксообразования.

На основе выделенных соединений подобраны композиции присадки *ингибитора* (с ИК-1 по ИК-8).

В роли *дисперганта* для процесса коксообразования наибольшую известность получили алкенилсукцинимиды. Синтез алкенилсукцинимида заключается во взаимодействии аминов и производных янтарного ангидрида:



Главное отличие разрабатываемых диспергантов — это устойчивость добавок к высоким температурам и отсутствие влияния на свойства получаемых продуктов процесса висбрекинга.

На основе выделенных соединений подобраны композиции присадки дисперганта (с ДГ-1 по ДГ-4).

В данной главе описан синтез активных веществ для разрабатываемых реагентов. Для исследования влияния на процесс коксообразования и коксоотложения к полученным соединениям подбирали органический растворитель или нефтяные углеводородные растворители. Концентрация активных веществ представлены в следующих дозировках: 5, 10 и 15 ppm.

В четвертой главе приводятся результаты исследований эффективности реагентов (пассиватора, ингибитора коксообразования, дисперганта) на лабораторной установке периодического коксования. Изучены количественный состав, время присутствия реагентов на процесс коксообразования на поверхности металлической пластинки в процессе висбрекинга.

Пассиватор. Изучение влияния добавок на адгезию лабораторного оборудования проводилось с предварительной пассивацией внутренней части реактора коксования. Внутри реактора помещалась предварительно подготовленная металлическая пластина для более тщательного контроля влияния реагента на образование защитной пленки.

Разработанные реагенты заранее помещались в реактор для создания защитной пленки на оборудовании и металлической пластине на 5, 12 и 24 ч при дозировках 5, 10 и 15 ppm. Данный промежуток времени был выбран для оптимизации времени пассивации на промышленных установках. Наилучшие результаты были достигнуты при 24 ч и дозировке пассиватора 15 ppm. При такой дозировке исследованию подвергался также существующий на рынке реагент П-5.

Установлено, что образование кокса снижалось с увеличением времени выдержки пассиватора (рисунок 1).

Анализ кокса без предварительной обработки пассиватора показал, что структура коксовых отложений плотная. При введении 15 ppm пассиватора и предварительной обработке в течение 24 ч примерно 45–50 % коксовых отложений извлекается без усилий из реактора. Отмечено, что отложенный кокс имеет пористую структуру (рисунок 2, б).

Наилучшие результаты показал разработанный реагент П4 (см. рисунок 2).

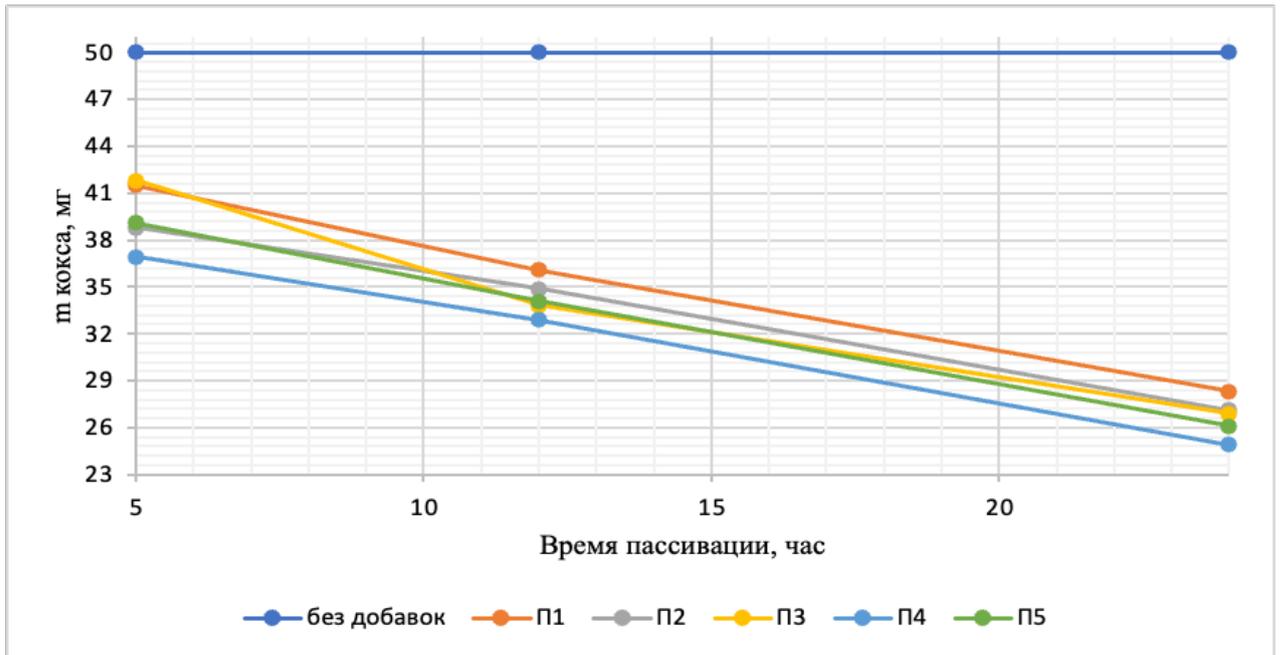


Рисунок 1 – Зависимость снижения массы кокса на металлической пластине от продолжительности пассивации 24 ч при дозировке активного компонента в количестве 15 ppm

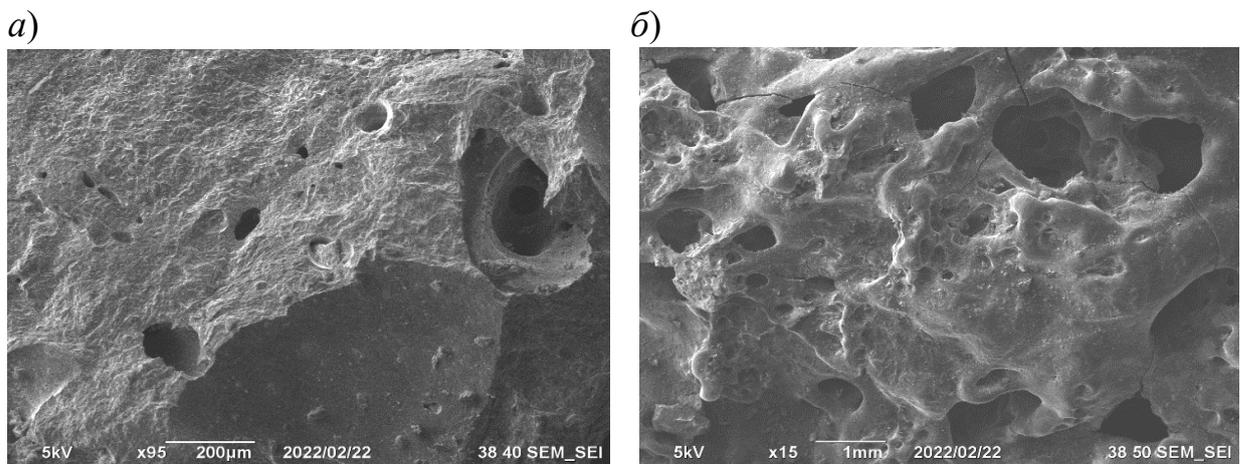


Рисунок 2 – Фрагмент структуры кокса, исследованного с помощью растрового электронного микроскопа, без добавок (а) и после ввода пассиватора П-4 (б) и продолжительности его выдержки в реакторе в течение 24 ч

Ингибитор коксообразования. Определены параметры для лабораторных испытаний ингибитора коксообразования. За основу взяты температурные условия и материальный баланс печного висбрекинга с установки АТ-ВБ АО «Газпромнефть — МНПЗ».

Исследования производились в параллели — с реагентом и без него. Выбор реагента производили с помощью анализа висбрекинг-остатка.

Начальный этап анализа влияния ингибиторов коксообразования на висбрекинг-остаток проводился для коксовых частиц размером от 6 мкм. Полученный продукт анализировали с помощью оптического *микроскопа* с 5-, 10- и 50-кратным увеличением для определения размера коксовых частиц. Исследованиям подвергались серо- и фосфорсодержащие группы присадок, а также разработанные ингибиторы коксообразования (ИК-1...3). Наилучшие результаты были достигнуты при введении присадки ингибитора коксообразования в количестве 15 ppm. В ряде исследований наилучшие результаты по снижению общего количества коксовых частиц в висбрекинг-остатке продемонстрировали ИК-3 (с 7284 до 5010 мкм), ТФФО (с 7284 до 5040 мкм) и ДМДС (с 7284 до 5090 мкм).

Проведенный анализ количества коксовых частиц размером более 6,0 мкм показал, что с введением реагентов в сырье количество образовавшихся коксовых частиц уменьшается с увеличением размера коксовых частиц (рисунок 3). Для более глубокого изучения воздействия реагентов на коксовые частицы были проведены дополнительные исследования по влиянию разработанных и существующих ингибиторов коксообразования на количество и размер образовавшихся коксовых частиц начиная с 1,0 мкм. Исследования висбрекинг-остатка проводили с помощью оптического *микроскопа* с 1500-кратным увеличением.

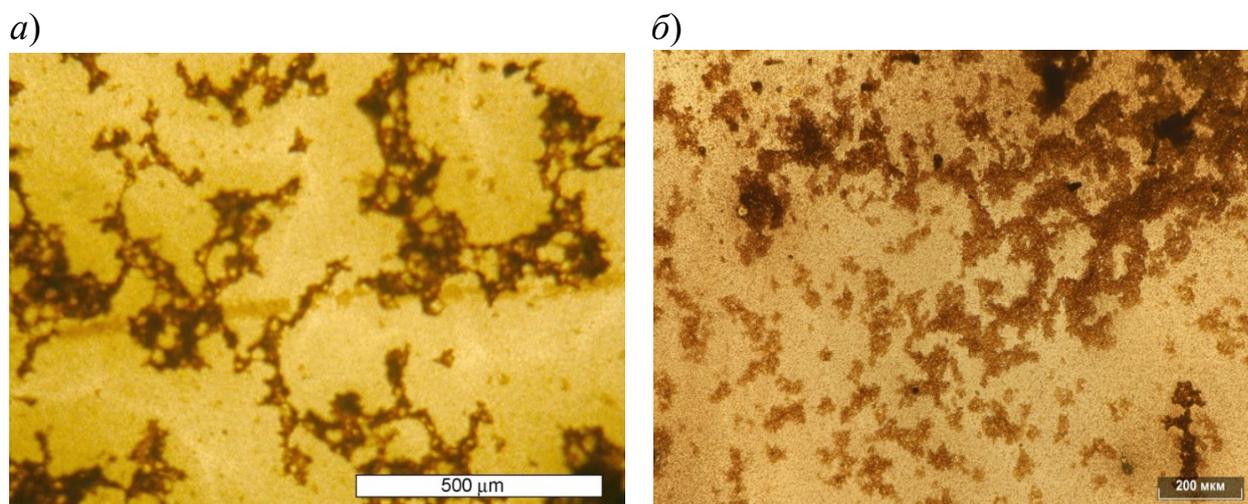


Рисунок 3 – Фрагмент структуры коксовых частиц под микроскопом с 1500-кратным увеличением в висбрекинг-остатке до ввода добавки (а) и после применения ингибитора коксообразования (б)

Исследованию подвергались серо- и фосфорсодержащие группы присадок, разработанные (ИК-1...8) и промышленная (ИК-9...12) группы присадок. Наилучшие реагенты в каждой выделенной группе сравнивались и выбирали более эффективный реагент. Испытания проводили при дозировках реагентов 5, 10 и 15 ppm.

Наилучшими реагентами в группах серосодержащих присадок является ДМДС, фосфорсодержащих — ТФФО, разработанных — ИК-3 и ИК-8, промышленных — ИК-12.

При введении ингибиторов коксообразования ИК-3, ИК-8 и ДМДС образование коксовых частиц в зависимости их размеров находилось в предельно близких диапазонах (рисунок 4). При введении ингибитора ИК-12 образуется меньшее количество коксовых частиц мелких размеров, чем при введении разработанных реагентов ИК-3, ИК-8. Можно предположить, что состав разработанных присадок ИК-3 и ИК-8 включает более сложную молекулу, которая, по-видимому, способствует снижению активной полициклизации ароматических ядер коксовых частиц.

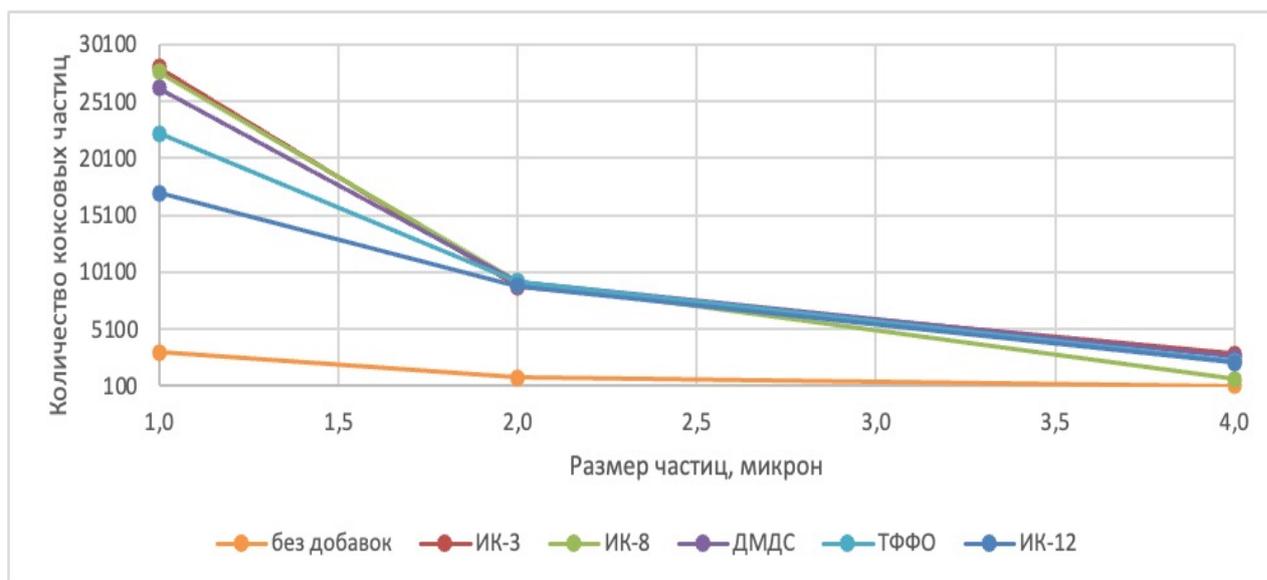


Рисунок 4 – Зависимость снижения количества коксовых частиц от их размера при дозировке активного компонента в количестве 15 ppm в размерном диапазоне коксовых частиц 1,0–4,0 мкм

Из анализа полученных результатов (рисунок 5) следует, что при определении количества коксовых частиц размером от 6,0 до 22,0 мкм все реагенты показали положительную динамику и по мере увеличения размера коксовых частиц до 18 мкм препятствуют слипанию коксовых частиц в более крупные молекулы. Ингибитор коксообразования ИК-3 способствует образованию меньшего количества молекул с 12,0 мкм, а ДМДС — с 10,0 мкм.

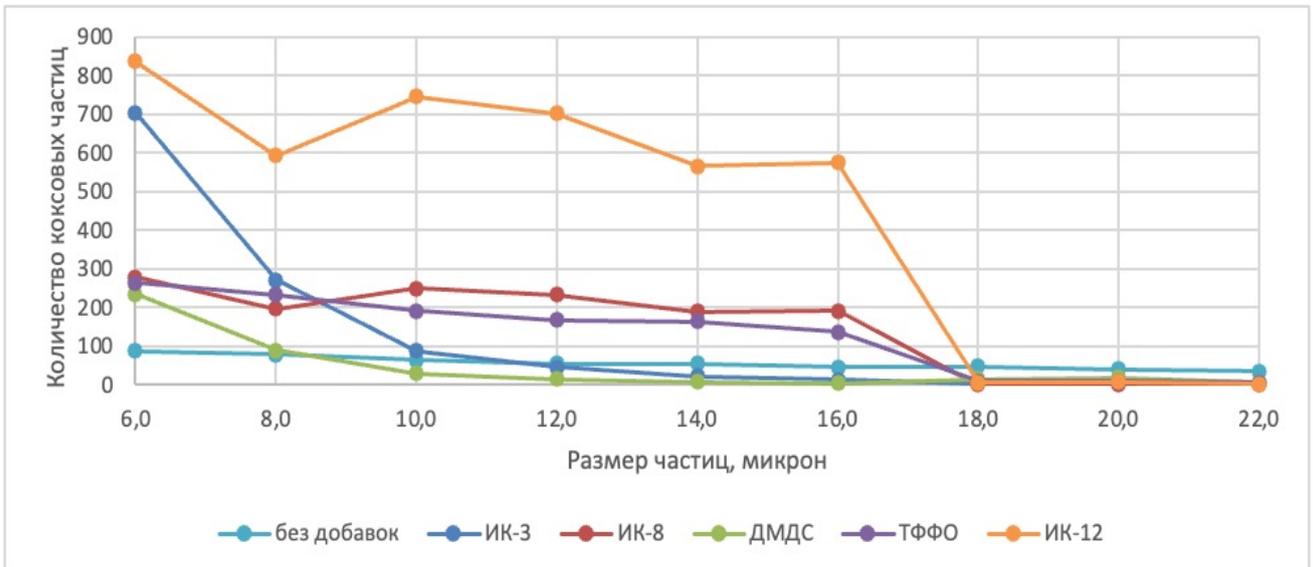


Рисунок 5 – Зависимость снижения количества коксовых частиц от их размера при дозировке активного компонента в количестве 15 ppm в размерном диапазоне коксовых частиц 6,0–22,0 мкм

Добавка присадки ИК-8 показала отсутствие образования коксовых частиц в висбрекинг-остатке при анализе размерного промежутка 24,0–75,0 мкм (рисунок 6). Использование ингибиторов коксообразования ДМДС, ИК-3, ИК-8, ТФФО и ИК-12 показало, что в размерном диапазоне коксовых частиц от 24,0 мкм до 45,0 мкм некоторое количество образовавшихся коксовых частиц присутствуют в висбрекинг-остатке. Подсчет коксовых частиц последующего размерного диапазона 45,0–74,0 мкм в висбрекинг-остатке говорит о том, что данные частицы не были обнаружены.

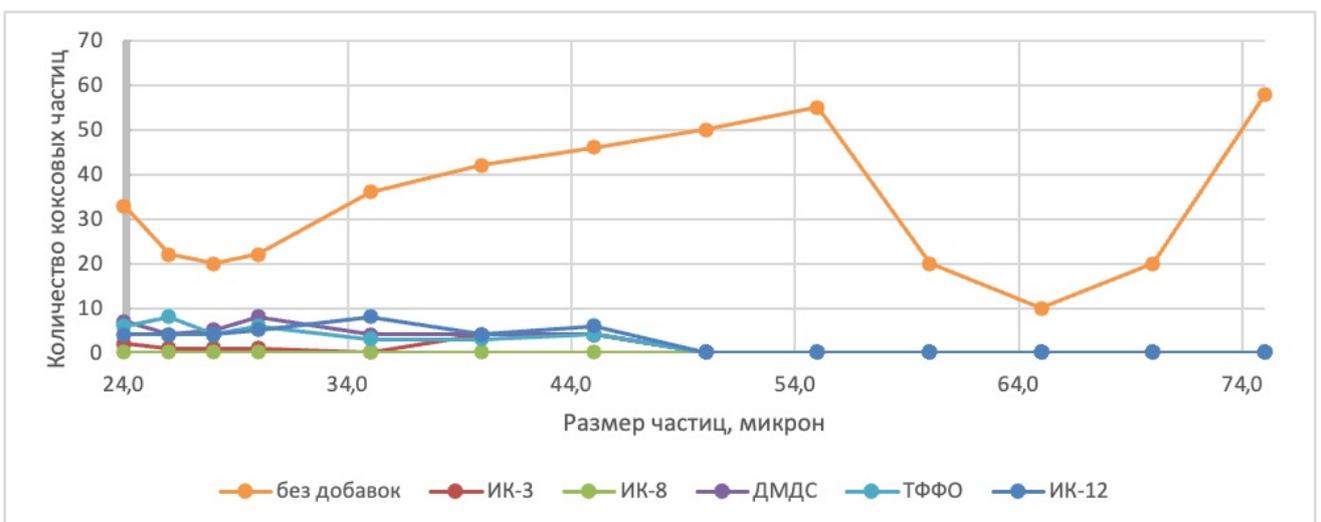


Рисунок 6 – Зависимость снижения количества коксовых частиц от их размера при дозировке активного компонента в количестве 15 ppm в размерном диапазоне коксовых частиц 24,0–74,0 мкм

Следует отметить, что при размерном диапазоне коксовых частиц как минимум 80,0–250,0 мкм данные частицы в висбрекинг-остатке также не были обнаружены.

Наибольшее количество коксовых частиц образуется при введении в сырье ингибитора коксообразования ИК-3 (41 049) и ИК-8 (39 035). Следует отметить, что присадка ИК-12 (32 193 шт.) показала хорошее влияние на снижение образования крупных коксовых частиц, но суммарное количество коксовых частиц в висбрекинг-остатке получилось намного ниже, чем у представленных в сравнении аналогов, что говорит о возможном отложении коксовых частиц на поверхности реактора в связи с отсутствием таковых в продукте реакции.

Представленные ингибиторы коксообразования также анализировались при концентрации активных компонентов 20 ppm. Результаты в точности соответствовали данным, полученным при анализе присадок с дозировкой 15 ppm. С возрастанием дозировки до 15 ppm размер мелких коксовых частиц увеличивается при небольших размерных диапазонах. При углубленном изучении начиная с 1,0 мкм общее количество коксовых частиц возрастает при введении ингибитора коксообразования.

Данные исследования влияния введения добавок в сырье термического процесса висбрекинга подтверждает основные положения исследований З. И. Сюняева. Добавление определенной концентрации присадок в среду приводит к разрушению ассоциатов, размеры которых постепенно уменьшаются, возрастает степень дисперсности системы и ее устойчивость. Добавки снижают взаимодействие между надмолекулярными структурами, коагуляция молекул не происходит (r_{\min} , h_{\max}).

Диспергант. В качестве дисперганта рассматривались разработанные присадки ДГ-1, ДГ-2, ДГ-3, ДГ-4. Дозировки активного вещества в них составляла 5, 10 и 15 ppm (рисунок 7).

Наилучшие результаты были получены при дозировке активного вещества 15 ppm, диспергант показывает эффективное снижение коксовых отложений на металлической пластине. Наименьшие результаты по коксовым отложениям при увеличении концентрации были получены при использовании ДГ-4 (см. рисунок 7). Это можно объяснить тем, что состав реагента ДГ-4 включает соединения, которые эффективнее остальных разработанных реагентов предотвращает оседание коксовых частиц, образованных в процессе висбрекинга в лабораторных условиях.

Реагенты иностранных компаний, которые уже нашли свое применение на отечественном рынке, также были испытаны и выступали в качестве образца сравнения. Речь идет о диспергантах ДГ-5 и ДГ-6 (рисунок 8).

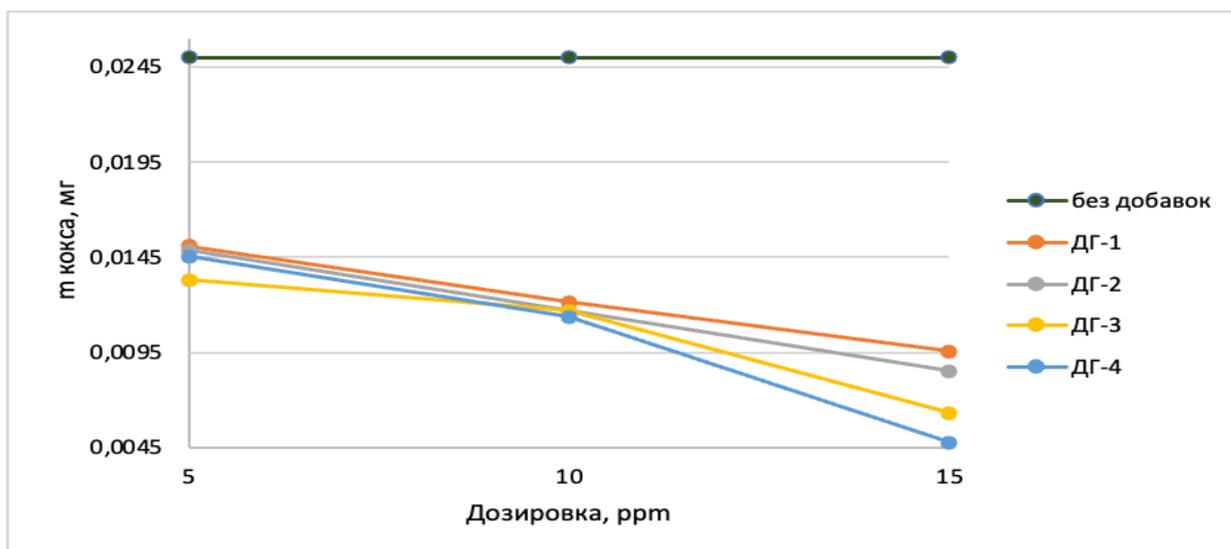


Рисунок 7 – Зависимость снижения количества коксовых частиц от дозировки диспергантов

Введение реагента ДГ-3 предотвращает оседания коксовых частиц на поверхность реактора и металлическую пластину, но в то же время его эффективность ниже существующего аналога ДГ-5, но приближен по своим значениям к результатам, полученных при введении ДГ-6, показал большую эффективность. Реагенты ДГ-1 и ДГ-2 прореагировали сравнительно хуже, чем остальные разработанные реагенты и их применение менее эффективно при сравнении с реагентами существующих аналогов.

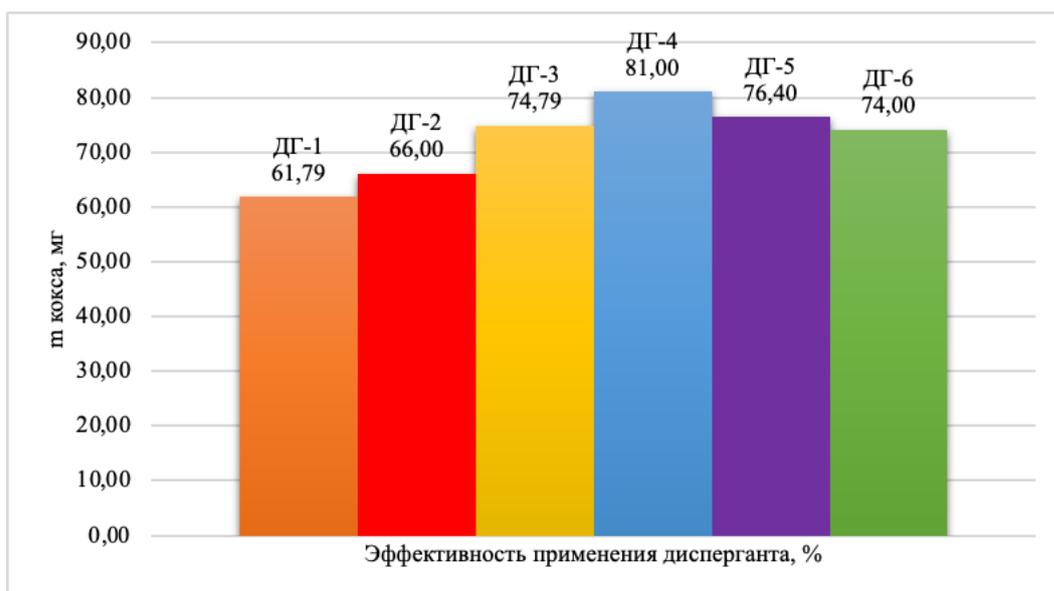


Рисунок 8 – Зависимость эффективности применения дисперганта в процентном соотношении от массы образовавшегося кокса

Полученные результаты позволили сформировать пакет реагентов для испытания на *пилотной установке*. Наилучшие результаты показал пакет реагентов, состоящий из П-4, ИК-8 и ДГ-4.

В таблице 1 представлены для сравнения результаты без введения реагента (опыт № 1), с применением пакета реагентов промышленных присадок (опыт № 3) и с пакетом реагентов разработанных присадок (опыт № 5).

Таблица 1 – Результаты определения коксообразования с применением присадок после предварительной обработки реактора пассиватором в течение 24 ч

Параметры	Опыт № 1		Опыт № 3		Опыт № 5	
Материальный баланс						
<i>Поступило:</i>	Кол-во	Выход, %	Кол-во	Выход, %	Кол-во	Выход, %
Гудрон	200	100	200	100	200	100
<i>Получено:</i>						
Дистиллят, г	101,48	50,74	88,78	44,39	91,72	45,86
Висбрекинг-остаток, г	58,94	29,47	75,66	37,83	77,0	38,5
Кокс, г	13,4	6,7	6,58	3,29	4,8	2,4
Газы + потери, г	26,18	13,09	28,98	14,49	26,48	13,24
Всего, г	200	100	200	100	200	100

В пятой главе приведены результаты промышленных испытаний на установке АТ-ВБ цеха № 1 АО «Газпромнефть — МНПЗ».

Эффективность применения реагентов для оптимизации процесса висбрекинга определялась состоянием технологических участков установки, лимитирующих процесс, а именно змеевиков печей и теплообменного оборудования. В частности, давление на входе и выходе из печей П-3 и П-4 постепенно снижалось, что говорит о возможном частичном снижении коксообразования в змеевиках печей. Эмпирические данные анализа процесса висбрекинга, проводимого на различных установках, свидетельствуют о том, что индекс стабильности висбрекинг-остатка опускается ниже 1,3.

После начала опытно-промышленных испытаний происходит увеличение образования коксовых частиц мелких размеров по сравнению с данными без реагентной обработки. Более крупные коксовые частицы, размером как минимум 80,0–250 мкм, не были обнаружены в висбрекинг-остатке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен анализ способов защиты оборудования от коксообразования. На основании обширного исследования литературных источников было сделано заключение о поэтапном механизме коксообразования. Выделены три основных реагента, необходимых для предупреждения коксообразования: пассиватор, ингибитор коксообразования и диспергант.

2. Выделены и определены свойства органических и неорганических элементов, способных выполнять роль присадок, препятствующие образованию коксовых частиц. Проанализированы составы предлагаемых на рынке реагентов для защиты оборудования от обильного коксообразования, в целях сравнения с разрабатываемыми аналогами. Синтезированы ингибитор, пассиватор и диспергант, способные участвовать в процессах импортозамещения.

3. Проведен анализ разработанных составов пассиватора на установке периодического коксования путем предварительной обработки оборудования в течение разного промежутка времени — 5, 12 и 24 ч — с различными концентрациями активных веществ (5, 10 и 15 ppm). Разработанные присадки были испытаны и показали свою эффективность по сравнению с результатами существующего на рынке аналога.

4. Проведены эксперименты по оценке эффективности пассиватора. Наилучшие результаты показали реагенты при пассивации реактора в течение 24 ч. С увеличением концентрации активных веществ в составе эффективность увеличивалась. При 5 ppm она составила 26,6–31,0 %, при 10 ppm — 33,6–38,4 %, при 15 ppm — 43,4–50,2 %. Отмечено, что если использовать присадку в рамках пассивации в течение данного промежутка, то наблюдается максимальная адгезия при загрузке сырья в реактор. По окончании испытаний коксовые отложения становятся рыхлыми и извлекаются из реактора без сторонних усилий.

5. Произведены подбор и оценка эффективности разработанных реагентов в сопоставлении с существующими на рынке реагентами и соединениями, которые известны своими ингибирующими свойствами. Наилучшие результаты при анализе присадок показали разработанные реагенты ИК-3 и ИК-8.

6. Показано, что применение ингибитора коксообразования снижает количество коксовых частиц с увеличением их размера, в сравнении с эталонным образцом висбрекинг-остатка. Коксовые частицы большего размера в процессе воздействия присадки на сырье препятствуют «сшиванию» коксовых частиц маленького диаметра и образуют большое количество небольших коксовых частиц.

7. При проведении испытаний с увеличением дозировки ингибитора коксообразования до 20 ppm основные показатели полностью

соответствовали значениям, полученным при введении реагентов дозировкой 15 ppm.

8. Добавление определенной концентрации присадок в среду приводит к разрушению ассоциатов, размеры которых постепенно уменьшаются; возрастают степень дисперсности системы и ее устойчивость. Добавки снижают взаимодействие между надмолекулярными структурами; коагуляции молекул не происходит (r_{\min} , h_{\max}).

9. Произведен подбор и оценка эффективности дисперганта. Наибольшую эффективность диспергирования показал реагент ДГ4 (81,00 %), что превосходит по своей эффективности существующие реагенты ДГ-5 и ДГ-6.

10. Применение разработанных реагентов в промышленном масштабе на на установке АТВБ цеха № 1 АО «Газпромнефть — МНПЗ» показали свою эффективность.

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы

Представленные в работе результаты могут быть использованы в висбрекинге других видов гудрона нефтеперерабатывающих предприятий.

Для дальнейшего изучения и анализа влияния добавок на процесс коксообразования испытанные реагенты должны быть скомбинированы и исследованы на установках висбрекинга гудрона в полупромышленном и промышленном масштабах.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Вострикова Ю. В., Ергина Е. В. Мониторинг коксоотложения на установках висбрекинга // Сборник материалов Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной Году образования в Содружестве Независимых Государств «Перспектив-2016». Красноярск: СФУ, 2016. С. 4–6.

2. Вострикова Ю. В., Капустин В. М. Способы предотвращения коксоотложения на установках висбрекинга // Материалы научно-практической конференции «Актуальные задачи нефтеперерабатывающего и нефтехимического комплекса» 21–23 ноября 2018 г. М.: Изд-во ОАО «ВНИПИнефть», 2018. С. 109–110.

3. Вострикова Ю. В., Гершун А. В., Капустин В. М. Анализ применения разработанных ингибиторов коксообразования на лабораторной установке // Технологическая платформа «Глубокая переработка углеводородных ресурсов». Материалы XIV Науч.-практ. конф. «Актуальные задачи нефтехимического комплекса». М.: Изд-й центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, 2021. С. 65–67.

4. Вострикова Ю. В., Гершун А. В., Орлов Ф. С., Капустин В. М. Исследование процесса коксообразования при введении специализированных

добавок на установках висбрекинга гудрона // Мир нефтепродуктов. 2022. № 3. С. 5–7.

5. Вострикова Ю. В., Капустин В. М. Снижение коксообразования на установках висбрекинга гудрона при введении дисперганта // Материалы XV научно-практической конференции, Итогового заседания технологической платформы и I Научной школы молодых ученых «Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса. Глубокая переработка углеводородных ресурсов. Низкоуглеродные энергоносители и продукты нефтегазохимии». Москва, 2023. С. 48–49.

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

7. Vostrikova Yu. V., Kapustin V. M. and Andreev A. V. Reducing environmental pollution during coke cleaning of tar visbreaking units // Proceedings of the 1st International Scientific Forum on Sustainable Development of Socio-economic Systems. September, Екатеринбург, 2023. URL: <https://www.scitepress.org/ProceedingsDetails.aspx?ID=rGr7NxQLIIs=&t=1>

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

9. Вострикова Ю. В. Мониторинг коксоотложения на установках висбрекинга / Ю. В. Вострикова, Е. В. Ергина // Сб. материалов Междунар. конф. студ., аспирантов и молодых учёных «Перспектив-2016», посв. году образования в Содружестве независимых государств. Том «Нефтегазовое дело». Красноярск: СФУ, 2016. С. 4–6.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю, д-ру техн. наук, профессору, заведующему кафедрой «Технология переработки нефти» РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина Капустину Владимиру Михайловичу, а также сотрудникам кафедры канд. техн. наук Ершову Михаилу Александровичу и д-ру техн. наук, профессору Глаголевой Ольге Федоровне за неоценимую помощь и консультации при выполнении диссертационной работы.