

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт природных ресурсов

Направление подготовки 18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биохимии

Кафедра химической технологии топлива и химической кибернетики

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Разработка математической модели процесса термического крекинга УДК 665.642.001.5

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ41	Арестов Антон Олегович		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Кривцова Надежда Игоревна	к.т.н., доцент		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Креницына Зоя Васильевна	к.т.н., доцент		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Чулков Николай Александрович	к.т.н., доцент.		

Консультант-лингвист

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Сыскина Анна Александровна	к.ф.н., доцент.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ХТТ и ХК	Юрьев Егор Михайлович	К.Т.Н., доцент		

Томск 2016г.

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код результата	Результаты образовательной деятельности
P1	Применять глубокие, математические, естественнонаучные, социально-экономические и профессиональные знания в области энерго- и ресурсосберегающих процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии в профессиональной деятельности.
P2	Ставить и решать инновационные задачи производственного анализа, связанные с созданием и переработкой материалов с использованием моделирования объектов и процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии с учетом минимизации антропогенного воздействия на окружающую среду.
P3	Разрабатывать новые технологические процессы на основе математического моделирования, проектировать и использовать энерго-и ресурсосберегающее оборудование химической технологии, нефтехимии и биотехнологии
P4	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области разработки и оптимизации технологических процессов и систем с позиций энерго- и ресурсосбережения.
P5	Внедрять и эксплуатировать современное высокотехнологичное оборудование, обеспечивать его высокую эффективность, соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на производстве, выполнять требования по защите окружающей среды.
P6	Демонстрировать глубокие знания социальных, этических и культурных аспектов инновационной профессиональной деятельности.
P7	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности.
P8	Активно владеть иностранным языком на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать результаты профессиональной деятельности.
P9	Эффективно работать индивидуально и в коллективе, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации.

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт природных ресурсов

Направление подготовки (специальность) 18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биохимии

Кафедра химической технологии топлива и химической кибернетики

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой

(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
2КМ41	Арестов Антон Олегович

Тема работы:

Разработка математической модели процесса термического крекинга

Утверждена приказом директора (дата, номер)

08.04.2016г., №2591/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:

01.06.2016г.

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	<i>Данные покомпонентного состава продуктов термического крекинга кармальского и ашальчинского битума с использованием микросферической золы и применением предварительного озонирования сырья</i>
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	<i>Введение - моделирование процесса термического крекинга Обзор литературы – Основы процесса термического крекинга Постановка задачи исследования Расчетная часть - Разработка математической модели процесса термического крекинга Результаты проведенного исследования. Финансовый менеджмент. Социальная ответственность.</i>

	<i>Выводы. Список используемых источников.</i>
Перечень графического материала	<i>Характеристика объектов. Результаты работы.</i>
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работ	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент	Креницына З.В., к.т.н., доцент
Социальная ответственность	Чулков Н.А., к.т.н., доцент
Расчётная часть	Кривцова Н.И., к.т.н., доцент
Иностранный язык	Сыскина А.А., к.ф.н., доцент
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
<i>Основы процесса термического крекинга</i>	
<i>Fundamentals of thermal cracking process</i>	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	03.02.2016г.
-------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Кривцова Надежда Игоревна	к.т.н., доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ41	Арестов Антон Олегович		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
2КМ41	Арестов Антон Олегович

Институт	ИПР	Кафедра	ХТТ
Уровень образования	магистратура	Направление/специальность	18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ	
2. Разработка устава научно-технического проекта	
3. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	
4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. «Портрет» потребителя результатов НТИ
2. Сегментирование рынка
3. Оценка конкурентоспособности технических решений
4. Диаграмма FAST
5. Матрица SWOT
6. График проведения и бюджет НТИ
7. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НТИ
8. Потенциальные риски

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
-------------------------------------------------------------	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Креницына Зоя Васильевна	к.т.н., доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ41	Арестов Антон Олегович		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
2КМ41	Арестов Антон Олегович

Институт	ИПР	Кафедра	ХТТ
Уровень образования	магистратура	Направление/ специальность	18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<p>1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения</p>	<p><i>Рабочей зоной является установка термического крекинга ТК-1. На оператора ТУ работающего на данной установке могут влиять следующие вредные факторы: химические реагенты и вещества разной степени опасности, перепады температуры и влажность на рабочем месте, плохая освещённость помещения, высокий уровень электромагнитного излучения. Кроме этого, работник может быть подвержен действию опасных факторов: запыленность и загазованность воздуха рабочей зоны, повышенная температура поверхностей оборудования, материалов, высокое давление и большие перепады давления в рабочей зоне, поражение электрическим током, возникновение пожаров в результате короткого замыкания. Установка термического крекинга имеет следующие выбросы вредных веществ в атмосферу: предельные и непредельные углеводороды, серосодержащие, азотосодержащие и кислородосодержащие соединения. С высокой долей вероятности, основной угрозой данного производства является возникновение чрезвычайных ситуаций техногенного характера в результате производственных аварий с механическим разрушением установки.</i></p>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. Производственная безопасность 1.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой; – действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); – предлагаемые средства защиты (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства). 	<p><i>Анализ выбросов установки термического крекинга ТК-1, сырьем которой является нефтяной битум, а продуктами жирный газ, бензиновая фракция, легкий и тяжелые газойли, кокс.</i></p> <p><i>При воздействии химических веществ на организм человека возникают анатомические повреждения, постоянные или временные расстройства и комбинированные последствия, расстройства нормальной физиологической деятельности без заметных анатомических повреждений, воздействие на работу нервной и сердечно-сосудистой систем, на общий обмен веществ.</i></p> <p><i>Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны приведены в ПДК РЗ-ГН2-2-5-1313-0.</i></p> <p><i>Средства коллективной защиты: герметизация оборудования и помещений, вентиляция в рабочей зоне, дезодорация, контроль барометрического давления, система сигнализации и устройства автономного контроля состояния воздушной среды.</i></p> <p><i>Средства индивидуальной защиты: корпоративная одежда и обувь, резиновые перчатки, противогаз, каска, очки, противошумовые наушники.</i></p>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

<p>1.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – механические опасности (источники, средства защиты); – термические опасности (источники, средства защиты); – электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – (источники, средства защиты) 	<p><i>Анализ механических опасностей: рабочие места размещенные на значительной высоте, вблизи сосудов, работающих под давлением, повышенная запыленность воздуха, горячие и скользкие поверхности. Средства защиты: оградительные устройства, средства индивидуальной и коллективной защиты.</i></p> <p><i>Анализ термических опасностей: повышенная температура поверхностей оборудования. Средства защиты: изоляция оборудования, средства индивидуальной и коллективной защиты.</i></p> <p><i>Электробезопасность: молниезащита. Подробнее см. Инструкция по устройству молниезащиты зданий, сооружений и промышленных коммуникаций СО 153-34.21.122-2003.</i></p>
<p>2. Экологическая безопасность:</p> <ul style="list-style-type: none"> – защита селитебной зоны – анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы); – анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы); – анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); – разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды. 	<p><i>Основными вредными веществами являются углеводородные газы, предельные и непредельные углеводороды, серосодержащие, азотосодержащие и кислородосодержащие соединения..</i></p> <p><i>Обеспечение величин вредных выбросов не более установленных норм является одним из основных критериев качества работы установки.</i></p>
<p>3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</p> <ul style="list-style-type: none"> – перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения; – выбор наиболее типичной ЧС; – разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; – разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий. 	<p><i>Составление перечня возможных ЧС на установке термического крекинга, разработка мер по предупреждению ЧС, а также действий по ликвидации ЧС и её последствий.</i></p>
<p>4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	<p><i>Федеральный закон от 28.12.2013 N 426</i></p>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	07.03.2016
-------------------------------------------------------------	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Чулков Николай Александрович	к.т.н., доцент		07.03.2016

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ41	Арестов Антон Олегович		07.03.2016

Министерство образования и науки Российской Федерации
 федеральное государственное автономное образовательное учреждение
 высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт ИПР

Направление подготовки (специальность) 18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

Уровень образования Магистратура

Кафедра ХТТ и ХК

Период выполнения осенний / весенний семестр 2015/2016 учебного года

Форма представления работы:

Магистерская диссертация

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
 выполнения выпускной квалификационной работы**

Срок сдачи студентом выполненной работы:

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
10.10.2015	Введение	5
15.11.2015	Основы процесса термического крекинга	10
26.12.2015	Исследование кармального и ашальчинского битума	12
18.01.2016	Обоснование агрегирования компонентов в формализованные группы	10
02.03.2016	Формирование кинетической модели термического крекинга и решение обратной задачи	10
	Анализ результатов программы расчета процесса термического крекинга	18
25.03.2016	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	10
05.04.2016	Социальная ответственность	10
25.04.2016	Заключение	5
10.05.2016	Оформление презентации	10
	Итого	100

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Кривцова Надежда Игоревна	к.т.н., доцент		

СОГЛАСОВАНО:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ХТТ и ХК	Юрьев Егор Михайлович	доцент		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа _____ 115 _____ с., _____ 6 _____ рис., _____ 55 _____ табл.,
_____ 33 _____ источников, _____ 2 _____ прил.

Ключевые слова: _____ Термический крекинг, моделирование, кинетика, константа скорости, энергия активации, озонирование, микросферы _____

Объектом исследования является (ются) _____ Процесс термического крекинга _____

Цель работы – _____ Разработка математической модели процесса термического крекинга _____

В процессе исследования проводились _____ Разработка математической модели, составление программы расчета, исследование влияния параметров процесса на продукты крекинга, проверка математической модели на адекватность _____

В результате исследования _____ Составлена адекватная моделирующая программа процесса термического крекинга _____

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики: _____ Распространяется только на лабораторную установку _____

Степень внедрения: _____ Внедрение разработанной моделирующей системы в процесс исследования технологии термического крекинга _____

Область применения: _____ Оптимизация, мониторинг и исследование процесса термического крекинга _____

В будущем планируется _____ Расширение математической модели, внедрение термодинамики процесса и применение моделирующей программы на технологических установках _____

Оглавление

Ведение.....	4
1 Основы процесса термического крекинга	6
1.1 Основы термодинамики термического крекинга	6
1.2 Основы химизма и механизма термических превращений	11
1.2.1 Крекинг парафиновых углеводородов.....	11
1.2.2 Крекинг нафтеновых углеводородов	14
1.2.3 Крекинг ароматических углеводородов	15
1.2.4 Крекинг непредельных углеводородов.....	17
1.2.5 Крекинг сернистых соединений	19
1.3 Механизм реакций уплотнения	20
1.4 Основы кинетики термических процессов.....	24
1.5 Основные факторы промышленных процессов термического превращения нефтяного сырья	35
1.6 Общие свойства продуктов термического крекинга	40
1.7 Промышленные процессы термического крекинга.....	42
1.7.1 Термический крекинг под давлением	42
1.7.2 Типовая технологическая схема установок двухпечного крекинга с выносной реакционной камерой	45
2 Моделирование процесса термического крекинга	52
2.1 Исследование кармальского битума	52
2.1.1 Термический крекинг	52
2.1.2 Термический крекинг с использованием микросферической золы.....	53
2.1.3 Термический крекинг с предварительным озонированием сырья	54
2.2 Исследование ашальчинского битума	55
2.2.1 Термический крекинг	56
2.2.2 Термический крекинг с использованием микросферической золы.....	57
2.2.3 Термический крекинг с предварительным озонированием сырья	58
2.3 Обоснование агрегирования компонентов в формализованные группы	59

2.4	Формирование кинетической модели термического крекинга и решение обратной задачи.....	60
2.5	Анализ результатов программы расчета процесса термического крекинга	61
2.5.1	Анализ результатов расчета кинетических параметров кармального битума.....	61
2.5.2	Анализ результатов расчета кинетических параметров ашальчинского битума.....	70
3	Раздел "Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение"	80
3.1	Предпроектный анализ	80
3.1.1	Потенциальные потребители результатов исследования	80
3.1.2	Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	81
3.1.3	SWOT-анализ.....	82
3.1.4	Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	84
3.1.5	Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования	86
3.2	Инициация проекта	86
3.3	Планирование научно-исследовательских работ	89
3.3.1	План проекта.....	89
3.4	Бюджет научно-технического исследования (НТИ)	91
3.4.1	Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты (за вычетом отходов).....	91
3.4.2	Расчет затрат на специальное оборудование для научных исследований	92
3.4.3	Основная заработная плата исполнителей темы	92
3.4.4	Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала	94
3.4.5	Отчисления на социальные нужды	95
3.4.6	Накладные расходы	95
3.4.7	Бюджет затрат научно-исследовательского проекта	96
3.5	Организационная структура проекта	96

3.6 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования ..	97
3.6.1 Оценка сравнительной эффективности исследования	97
4 Раздел «Социальная ответственность»	101
4.1 Производственная безопасность	101
4.1.1 Анализ выявленных вредных факторов при эксплуатации установки термического крекинга	101
4.1.2 Анализ выявленных опасных факторов при эксплуатации установки термического крекинга	104
4.1.2.1 Механические опасности	104
4.1.2.2 Термические опасности	104
4.1.2.3 Электробезопасность	105
4.1.2.4 Пожаровзрывобезопасность	106
4.2 Экологическая безопасность	108
4.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях	109
4.3.1 Возможные инциденты аварийные ситуации, способы их предупреждения и устранения	109
4.3.2 Способы локализации и ликвидации аварий	110
4.4 Специальные правовые нормы трудового законодательства	111
Заключение	113
Список использованных источников	114
Приложение А	117
Приложение Б	129

Ведение

Разработка современных технологических процессов переработки природного углеводородного сырья и оптимальная эксплуатация действующих производств невозможна без применения моделирующих программ, имеющих высокую точность описания параметров технологических процессов и позволяющих без значительных и материальных и временных затрат производить исследование этих процессов. Такие модельные исследования имеют огромное значение не только для проектирования, но и для функционирования действующих производств, так как позволяет учесть влияние внешних факторов (изменение состава сырья, изменение требований к конечным и промежуточным продуктам и т.д.) на показатели действующих производств.

В основе стратегии развития нефтегазовой промышленности до 2030 годы заложены два ключевых направления развития нефтяной отрасли: курс на сохранение и частичное увеличение существующих объемов добычи нефти – в 2009 году было добыто 494 млн тонн нефти с частичной переориентацией экспорта нефти на Восток, а также повышение глубины первичной переработки с уменьшением доли экспорта мазута в пользу увеличения объемов экспорта светлых нефтепродуктов. С учетом того, что до 2030 года избыток нефтегазохимического сырья продолжит расти, то проблема по переработки тяжелого сырья и нефтяного остатка на данный момент является одной из более значимых. Одно из решений данной проблем является развитие, оптимизация и модернизация процесса термического крекинга.

Одно из направлений развития процесса термического крекинга является использование микросферической золы и предварительное озонирование сырья. На исследование данного направления нацелена выпускная квалификационная работа.

Целью данной магистерской диссертации является разработка математической модели процесса термического крекинга кармальского и ашальчинского битумов с применением микросфер и предварительным озонированием сырья. Для достижения поставленной цели решаются следующие задачи:

1. Провести исследование процесс термического крекинга кармальского и ашальчинского битумов;
2. Составить формализованный механизм (схему) термических превращений тяжелых компонентов нефти;
3. Разработать кинетическую модель процесса термического крекинга;
4. Написать математическую модель термического крекинга с использованием среды программирования Delphi - Embarcadero;
5. Провести проверку результатов полученной математической модели на адекватность;

1 Основы процесса термического крекинга

В отличие от атмосферной и вакуумной перегонки, при которых нефтепродукты получают путем физического разделения нефти на соответствующие фракции, отличающиеся по температурам кипения, термический крекинг является химическим процессом, происходящим под влиянием высокой температуры и давления, а также времени воздействия этих факторов; при термическом крекинге одновременно протекают реакции распада, уплотнения и перегруппировки.

В нефтеперерабатывающей промышленности в настоящее время широко применяются термический крекинг под давлением, коксование и пиролиз. Термическому крекингу под давлением подвергаются нефтяные остатки и дистиллятные фракции для получения товарного топочного мазута, крекинг-керосина, бензина и крекинг-газа.

Коксование нефтяных остатков производится для получения товарного кокса, газа, бензина и соляровых фракций (дистиллятов коксования), являющихся сырьем для дальнейшей переработки.

Пиролиз дистиллятного или вторичного дистиллятного сырья, а также легких углеводородов от этана до бутана включительно производится для получения газа с высоким содержанием олефиновых и ароматических углеводородов.

1.1 Основы термодинамики термического крекинга

При современном уровне развития термических процессов сырье для них может быть разнообразным: от низших газообразных углеводородов до тяжелых высокомолекулярных остатков. Поэтому для исследователя и инженера-нефтяника интересно выяснить поведение при высоких температурах самого различного нефтяного и газового сырья, и термический крекинг изучают как на индивидуальных углеводородах, так и на нефтяных

фракциях и остатках. Исследование крекинга углеводородов позволяет получить более строгие кинетические данные и изучить механизм процесса.

Эта задача облегчается возможностью четкого отделения продуктов реакции от непрореагировавшего сырья. При крекинге широких нефтяных фракций определить глубину превращения затруднительно, так как сложность химического состава сырья, как сказано выше, не позволяет идентифицировать его непревращенную часть. Однако это обстоятельство не снижает ценности исследований сырья широкого фракционного состава, потому что позволяет определить такой необходимый показатель, как относительную скорость крекинга (т. е. скорость образования бензина, газа, кокса и других продуктов) при различных температурах. Эти показатели могут быть использованы при проектировании и эксплуатации промышленных установок.

Результаты крекинга индивидуальных углеводородов позволяют судить о поведении в этом процессе даже их простейших смесей лишь с некоторым приближением из-за взаимодействия продуктов реакции, а также возможного взаимного торможения этих реакций. В еще большей степени это относится к сложным углеводородным смесям-нефтяным фракциям, при крекинге которых взаимодействие образующихся продуктов и компонентов исходного сырья значительно изменяет состав конечных продуктов превращения, т. е. результат процесса. Поэтому, говоря о крекинге углеводородов какого-либо ряда, обычно имеют в виду начальные стадии процесса-образование первичных продуктов. При более глубоком крекинге значительную роль приобретают превращения этих первичных и последующих продуктов. Возможность протекания крекинга определяют исходя из изменения энергии Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) ΔG . Значения стандартных (при 298 К) энергий Гиббса или, что-то же, энергий при постоянном давлении, имеются в таблицах термодинамических величин*. Чем ниже ΔG , тем больше стабильность углеводорода. Приближенно изменение ΔG_T^0 при любой температуре определяют по

уравнению:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 \quad (1)$$

где ΔH_{298}^0 - тепловой эффект реакции, вычисляемый по теплотам образования или по теплотам сгорания исходного сырья и продуктов реакции; T -абсолютная температура реакции; ΔS_{298}^0 -изменение энтропии в результате химической реакции, вычисляемое на основе табличных данных по абсолютным значениям энтропии для компонентов реакции.

Изменение энергии Гиббса связано с константой равновесия реакции:

$$1nKp = -\frac{\Delta G^0}{RT} \text{ или } \Delta G^0 = -19,124T \lg Kp \quad (2)$$

Константа равновесия равна:

$$Kp = \frac{k_1}{k_2}$$

где k_1 и k_2 — константы скорости соответственно прямой и обратной реакций. Если скорость прямой реакции больше скорости обратной, то $k_1 > k_2$ и, следовательно, $Kp > 1$ и $\lg Kp > 0$, т.е. ΔG^0 должно иметь отрицательное значение. Чем меньше абсолютная величина ΔG^0 , тем больше термодинамическая вероятность прямой реакции; другими словами, самопроизвольно идущая реакция сопровождается уменьшением изобарно-изотермического потенциала системы.

Для равновесной реакции имеем:

$$\Delta G^0 = m_1 G_1^0 + m_2 G_2^0 = \dots - n_1 G_I^0 - n_2 G_{II}^0 \quad (3)$$

где G_1^0, G_2^0, G_I^0 и G_{II}^0 - изобарно-изотермический потенциал образования соответственно конечных продуктов и исходных веществ; m_1, m_2, n_1 и n_2 — стехиометрические коэффициенты.

Изменение энергии Гиббса при крекинге позволяет установить относительные границы термической стабильности. Для любой реакции

$\Delta G^0 = 0$ при некоторой температуре t . Так, для н-бутана при его дегидрогенизации при $\approx 647^\circ\text{C}$ имеем $\Delta G^0 = 0$, а при расщеплении этого углеводорода условие $\Delta G^0 = 0$ соответствует температуре 313°C . По этим данным легко определить границы возможного протекания реакции и одновременно сделать вывод о преобладающем значении реакций расщепления.

Абсолютные значения энергий Гиббса позволяют также судить о термической стабильности углеводородов: положительные значения свидетельствуют о преимущественной возможности разложения. Так, при 527°C изобарно-изотермический потенциал образования метана равен $-2,30$ кДж/моль, а для додекана $+ 669,12$ кДж/моль. Известно, что при этой температуре метан практически стабилен, а додекан легко разлагается.

Используя значения энергии Гиббса, можно вывести ее зависимость от температуры при данной реакции, а также найти константы равновесия при любой температуре.

Анализ реакций, типичных для деструктивных процессов переработки нефтяного сырья, показывает, что термодинамическая вероятность их протекания возрастает с повышением температуры для реакций разложения и, напротив, с понижением температуры - для реакций синтеза (алкилирование, полимеризация, гидрирование). Это не означает, что все реакции синтеза осуществляют в промышленных условиях при низких температурах, поскольку скорость их протекания может оказаться слишком мала.

Следует иметь в виду, что теплота реакций разложения не зависит от молекулярной массы исходного углеводорода, если отнести ее на 1 моль превращенного сырья. Так, при 500°C теплота образования этилена из н-бутана и из н-декана одинакова и составляет ≈ 92 кДж на 1 моль сырья; однако в пересчете на 1 кг сырья эти теплоты составят соответственно 1590 и 650 кДж/кг, что свидетельствует о большей термической стабильности н-бутана.

Теплоту реакции термического крекинга иногда относят к единице массы продуктов превращения (бензин или сумма бензина и газа)

Таблица 1 - Теплота реакций основных термических процессов

Процесс	Сырьё	Тепловой эффект, кДж/кг (ккал/кг)		Способ получения данных
		на 1 кг сырья	на 1 кг бензина	
Крекинг под давлением	Газойлевый дистиллят	-	1250-1460 (298-349)	Обследование промыш. установок
То же	То же и мазут	-	1250-1670 (298-399)	Калометрически
Висбрекинг	Тяжёлые остатки	117-234 (28-56)	-	Вычислено
Пиролиз-дегидрирование	Этан	4460 (1070)	-	То же
Пиролиз	н-Бутан	1250 (298)	-	То же
Замедленное коксование	Тяжёлые остатки	84-168	-	Обработка промыш. данных
Периодическое коксование	Крекинг-остаток высокопараф. нефти	210 (=50.3)	-	Вычислено по лабор. данным

Такой способ выражения условен, так как тепло затрачивается и на образование более тяжелых продуктов разложения, а кроме того, образование продуктов уплотнения сопровождается выделением тепла. Более удобно относить тепло на 1 кг превращенного сырья.

В табл. 1 приведены данные о теплотах реакции основных термических процессов переработки нефтяного сырья.

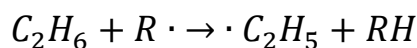
1.2 Основы химизма и механизма термических превращений

1.2.1 Крекинг парафиновых углеводородов

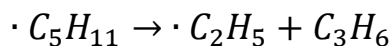
Для крекинга парафинов характерен их распад на более низкомолекулярные углеводороды. Продукты распада состоят из парафиновых и олефиновых углеводородов и водорода.

Термическая стабильность низших, газообразных парафинов очень велика. Так, метан ниже 700-800 °С практически не разлагается. Значительная стабильность метана объясняется тем, что в его молекуле отсутствуют связи С - С, энергия диссоциации которых меньше, чем для связей С - Н[1]. При умеренной глубине разложения метана основными продуктами его крекинга являются этан и водород. Этан и пропан склонны к реакциям дегидрогенизации с образованием соответствующих олефинов, но для пропана уже при 600 К вероятность разложения на метан и этилен в 1,5 раза больше, чем вероятность дегидрирования до пропилена. По мере увеличения молекулярной массы исходного углеводорода термическая стабильность его падает, и преобладающими становятся реакции расщепления молекул по связи С - С. Так, н-бутан дегидрируется при крекинге всего на 10%; при этом в качестве основных продуктов образуются смеси метана с пропиленом и этана с этиленом.

Ф. Райс предложил цепной механизм распада парафиновых углеводородов при крекинге. Поскольку энергия связи С - С меньше, чем энергия связи С - Н, то первичный распад молекулы парафинового углеводорода происходит по этой связи и дает радикал, обладающий неспаренным электроном: CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 и т. д. Продолжительность существования радикалов, более сложных, чем C_3H_7 , при температурах крекинга ничтожно мала[2]. Они мгновенно распадаются на более простые, которые могут вступать в реакции с молекулами углеводородов, отнимая у них водород и превращаясь, в свою очередь, в насыщенный углеводород, например:



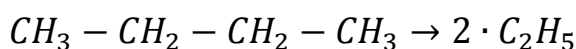
Образовавшийся радикал вступает в реакцию с новыми молекулами углеводородов. Если этот радикал имеет сложное строение, он мгновенно распадается на более простой радикал и непредельный углеводород:



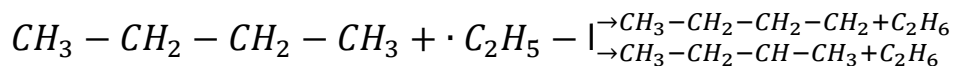
Радикалы, существующие достаточно продолжительное время, чтобы при данной температуре вступить во взаимодействие с углеводородом (к ним относятся $\cdot H$, $\cdot CH_3$ и C_2H_5), называются свободными.

Рассмотрим последовательность термического разложения парафиновых углеводородов по Райсу на примере н-бутана.

Первичный распад молекулы на радикалы. Поскольку дегидрирование здесь менее вероятно, чем разрыв по связи С - С, можно предположить образование двух радикалов:



2. Развитие цепи. Образовавшийся радикал взаимодействует с молекулой исходного углеводорода:



Райс определяет вероятность места отрыва водорода, присоединяющегося к свободному радикалу, исходя из следующих соображений:

а) число одинаковых групп, содержащих водород (в данном случае две крайних группы $\cdot CH_3$ и две средних группы $\cdot CH_2$);

б) число атомов водорода в группе (три и два для н- C_4H_{10});

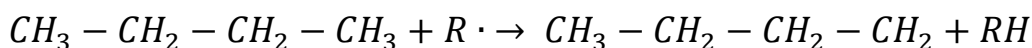
в) относительная скорость взаимодействия радикалов с атомами водорода при первичном ($\cdot CH_3$) и вторичном ($\cdot CH_2$) атомах углерода при данной температуре.

Водород при третичном атоме углерода наиболее активен.

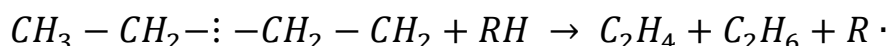
Относительная скорость взаимодействия радикалов с атомами водорода по Раису такова:

°C	$\cdot CH_3$	$\cdot CH_2$	$\cdot CH$
300	1	3	33
600	1	2	10
1000	1	1,6	5

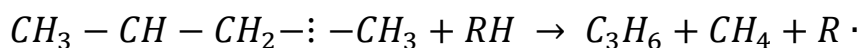
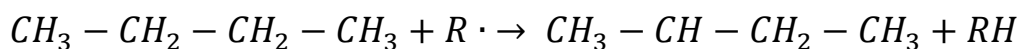
Из этих данных видно, что при 600 °C скорость взаимодействия водорода при группе $\cdot CH_2$ вдвое больше, чем при группе $\cdot CH_3$. Выше показано, что распад н-бутана может протекать по двум вариантам. Первый такой:



Но радикал $\cdot C_4H_9$ нестабилен и распадается по связи, отстоящей, по крайней мере, через одну от группы с неспаренным электроном, так как смежная с этой группой связь наиболее прочна:



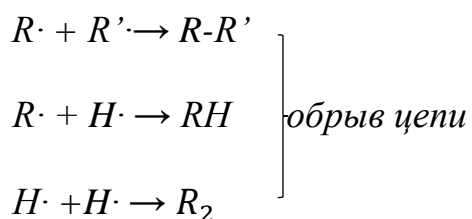
Второй вариант такой:



В итоге первая реакция дает этилен и этан, а вторая пропилен и метан. Вероятность первой реакции по вышесказанному равна $2 \cdot 3 \cdot 1 = 6$. Вероятность второй реакции составляет: $2 \cdot 2 \cdot 2 = 8$, т. е. из четырнадцати молекул н-С4Н10 шесть разложатся на С2Н4 и С2Н6, а восемь-на С3Н6 и СН4.

3. Образующиеся радикалы вновь вступают во взаимодействие с молекулами исходного углеводорода, концентрация радикалов возрастает и

возникает значительная вероятность столкновения двух радикалов с образованием парафиновых углеводородов или молекулы водорода:

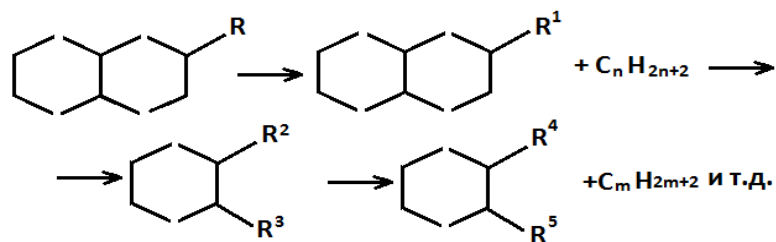


Теория радикалов позволяет довольно точно предсказать состав распада простейших парафиновых углеводородов при давлении, близком к атмосферному.

1.2.2 Крекинг нафтеновых углеводородов

Термический распад нафтеновых углеводородов происходит не по радикально-цепному, а по молекулярному механизму. Некоторые исследователи предполагают возможность крекинга циклопропана, циклобутана и их производных через стадию образования бирадикалов. Наиболее вероятным направлением термического разложения алкилнафтенового углеводорода является разрыв алкильной цепи, так как связи С-С в цикле значительно прочнее связей в алкильной группе; при повышении температуры может происходить полное деалкилирование углеводорода с последующим насыщением водородом свободной связи у атома углерода, входящего в цикл[3].

При более жестком режиме крекинга происходит, кроме того, разрыв кольца с образованием олефиновых или диеновых углеводородов. Бициклические нафтены с алкильными цепями сначала превращаются в полностью или частично деалкилированные нафтены с последующим разрывом одного из колец и дальнейшим деалкилированием моноциклического нафтена[1]:

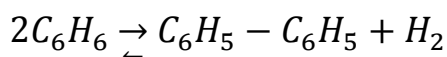


Дегидрогенизация моноциклических нафтенов до соответствующих ароматических углеводородов протекает через стадию образования циклических непредельных углеводородов. Эта реакция свойственна жесткому режиму крекинга (главным образом пиролизу). Так, превращение циклогексана в бензол протекает с отрицательным изменением энергии Гиббса при температурах выше 660 °С. При 622 °С, по данным Ф. Е. Фрея, крекинг циклогексана дал 44,1% олефинов (до C₄), 9,5%- бутадиена, 3,7% циклопентена и амиленов, 4,9% циклогексена и циклогексадиена и только 0,9% бензола (и 1,2% высших углеводородов).

Бициклические нафтенны, например декалин, при крекинге также в основном дают продукты разложения (алифатические углеводороды, моноциклические нафтеновые и ароматические углеводороды) и в меньшей степени — продукты дегидрирования (в данном случае тетралин и нафталин).

1.2.3 Крекинг ароматических углеводородов

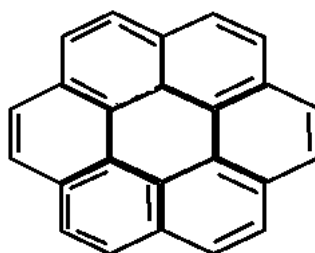
Простейшим представителем голаядерных углеводородов является бензол (т. кип. ≈80°С). Бензольное кольцо чрезвычайно стабильно, однако бензол довольно легко переходит в дифенил, что сопровождается выделением водорода:



Помимо дифенила образуются полифенилы, а также смолистые вещества и кокс. В газах крекинга кроме основного продукта разложения—

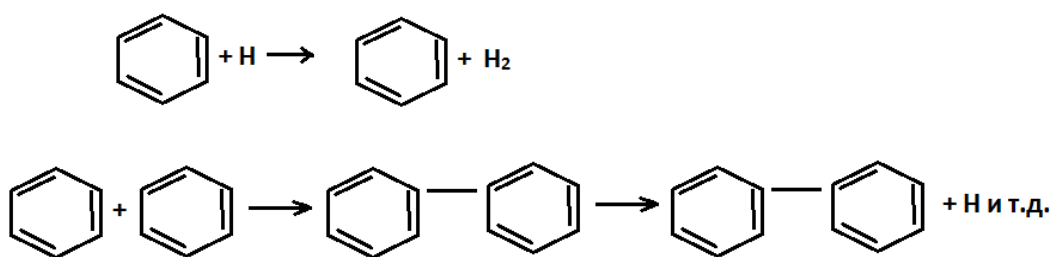
водорода — содержатся парафиновые углеводороды, что можно объяснить разрывом части молекул исходного бензола. Так как образование дифенила из бензола — обратимая реакция, то при соответствующих условиях (при повышении парциального давления водорода) равновесие сдвигается в сторону образования бензола (наряду с образованием продуктов конденсации).

Аналогично бензолу ведет себя нафталин. При его крекинге жидкие продукты разложения не образуются, а получаются только продукты конденсации (динафтил) и газ, богатый водородом. Такое направление реакции свойственно и трехкольчатым ароматическим углеводородам — антрацену и фенантрону. Однако установлено, что некоторые еще более сложные ароматические углеводороды термически стабильны. Так, коронен, имеющий общую формулу $C_{24}H_{12}$

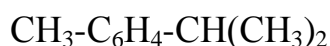


перегоняется без разложения при весьма высоких температурах (намного выше $500\text{ }^{\circ}\text{C}$)[2].

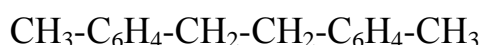
М.Д. Тиличев предложил радикальный механизм распада голаядерных ароматических углеводородов, хорошо совпадающий с результатами экспериментальных исследований. Образование ароматического радикала происходит в результате взаимодействия бензола (нафталина и т. д.) с атомом водорода:



Ароматические радикалы вступают в реакции рекомбинации, приводящие ко все большему усложнению структуры образующихся молекул и к обеднению их водородом. Поскольку связи в ароматических кольцах очень прочны, при крекинге алкилароматических углеводородов происходит в первую очередь частичное отщепление алкильной цепи с образованием алкилароматических углеводородов более простого строения. Так, в процессе крекинга цимола (п-метилизопропилбензол)[4]:



было получено 26% толуола и ксилолов; бензол отсутствовал, т. е. полного деалкилирования не происходило. Для алкилароматических углеводородов характерна конденсация через метильные группы, а не путем соединения бензольных колец. Например, при крекинге п-ксилола получается п-диксилол:



Аналогично ведут себя и некоторые полициклические углеводороды с боковыми цепями, например метилнафталин. При высоких температурах крекинга (700—800 °С) может протекать дегидрирование алкильной цепи, например этилбензол частично превращается в стирол.

1.2.4 Крекинг непредельных углеводородов

Нефтяные фракции и остатки от прямой перегонки нефти содержат очень небольшое количество непредельных углеводородов. Тем не менее поведение последних при термическом крекинге нефтяного сырья

представляет практический интерес, так как олефины являются продуктами первичного распада парафинов. Непредельные углеводороды могут также содержаться и в нефтяном сырье вторичного происхождения: в дистиллятах термического и каталитического крекинга, коксования и т. д.

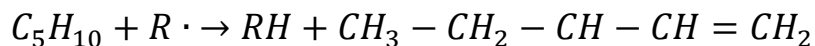
Олефинам свойственны весьма разнообразные термические превращения, направление которых зависит от температуры и давления. Умеренная температура (примерно до 500 °С) и высокое давление способствуют протеканию полимеризации олефинов; напротив, высокая температура и низкое давление вызывают их распад. Так, из простейшего олефинового углеводорода-этилена-при ≈ 15 МПа уже при 370 °С образовалось 92 % жидких полимеров и 8% бутилена. При 625 °С и атмосферном давлении выход жидких компонентов снизился до 32,9%; остальное приходилось на газообразные продукты. При повышении температуры до 800-900 °С этилен не полимеризуется-идут реакции разложения и частично конденсации в ароматические углеводороды. Такое поведение характерно и для жидких олефинов[5].

Наряду с полимеризацией и разложением идут циклизация и дегидрогенизация олефинов. Наличие насыщенных углеводородов в продуктах крекинга олефинов показывает, что при разложении не только образуются два олефина меньшей молекулярной массы, но протекает реакция перераспределения водорода с образованием системы парафин + диен. Последний, будучи весьма нестабильным, вступает в реакции конденсации с олефинами.

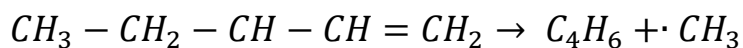
Механизм первичных реакций термического разложения олефинов, как и для парафинов, является радикально-цепным. При этом первичный распад олефина происходит по β -связи, имеющей наименьшую энергию диссоциации. Например, *n*-амилен будет распадаться на этильный и аллильный радикалы:



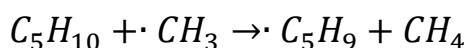
Образовавшиеся радикалы встречаются с исходным амиленом:



Радикал $\cdot C_5H_9$ нестабилен, и наибольшая вероятность его распада - отрыв метильного радикала:



Последующее развитие цепной реакции идет через радикал $\cdot CH_3$:



Для газов пиролиза характерно наличие бутадиена и метана. Бутадиен образуется также и прямым дегидрированием бутилена.

1.2.5 Крекинг сернистых соединений

Значительная доля перерабатываемых в Советском Союзе нефтей относится к сернистым (от 0,51 до 2% S) и высокосернистым (свыше 2% S). Как правило, концентрация сернистых соединений увеличивается с утяжелением нефтяных погонов. Содержание серы в бензиновых фракциях прямой гонки относительно невелико; в газойлях доля сернистых соединений может приближаться к концентрации ее в исходной нефти; в мазутах содержится в 1,5-2 раза больше серы, чем в исходной [6].

Среди сернистых соединений нефти преобладают тиофены и сульфиды. По данным Р. Д. Оболенцева, при перегонке высокосернистой нефти в светлые нефтепродукты (до 300 °С) попадает около 20% серы, наполовину в виде сульфидов; из остальных 80% серы, концентрирующейся в мазуте, 85-90% составляет «тиофеновая» сера.

Данных о термической стабильности сернистых соединений нефти и о кинетике их разложения относительно мало. Известно, что некоторые сернистые соединения начинают разлагаться уже при 160 - 200°С. Другие, напротив, термически довольно стойки. Так, разложение бензтиофена (изученного в виде 5%-ного раствора и керосине) начинается только при 450

°С. Разложение большинства сернистых соединений, содержащихся в нефти, сопровождается выделением сероводорода. Сульфиды и меркаптаны, например, разлагаются по реакциям:

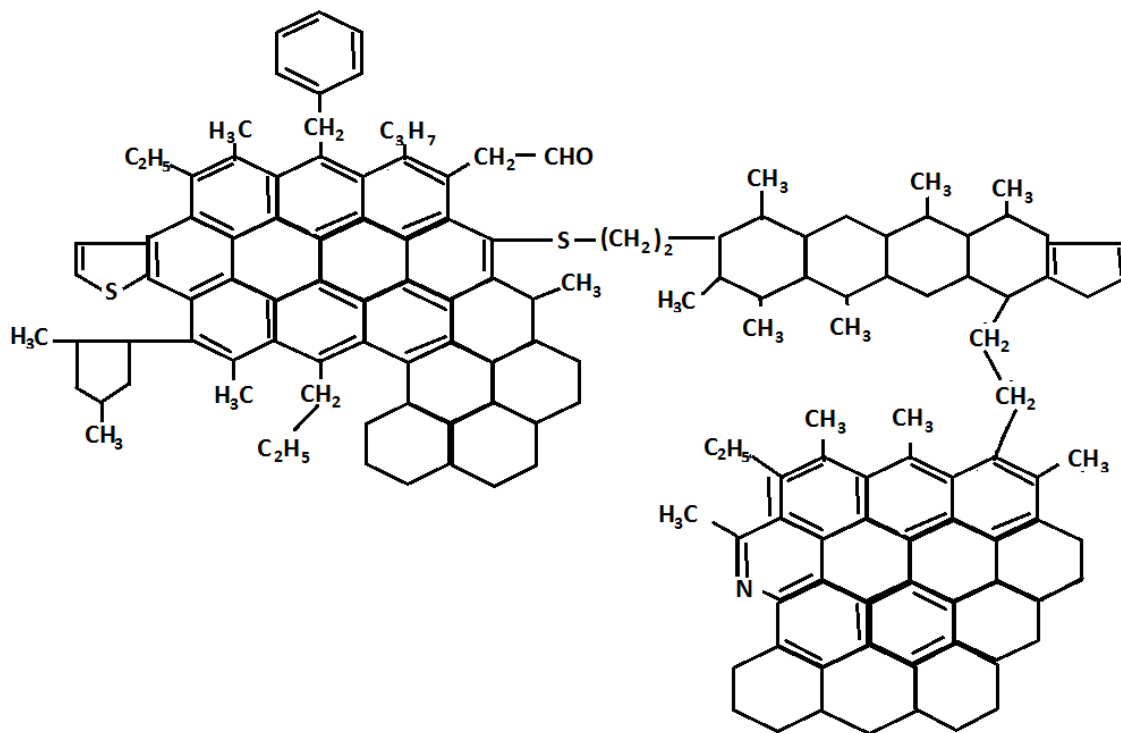


Поэтому газы, получаемые при крекинге сернистого сырья, как правило, содержат сероводород. При разложении сернистых соединений образуются также жидкие органические соединения серы, например меркаптаны, которые переходят в бензиновые фракции крекинга. Возможно также выделение свободной серы. В промежуточных фракциях и продуктах уплотнения, полученных при термическом крекинге сернистого сырья, содержится значительное количество серы, что указывает на присутствие термически стабильных сернистых соединений. К их числу относятся соединения типа тиофенов, образовавшиеся в результате крекинга или перешедшие из исходного сырья[4].

1.3 Механизм реакций уплотнения

Протекание этих реакций обусловлено присутствием ароматических, непредельных углеводородов и смолисто-асфальтеновых веществ нефти. С углублением крекинга в его продуктах накапливаются наиболее термически стабильные голаядерные (или с короткими алкильными цепями) полициклические ароматические углеводороды, которые вступают в реакции поликонденсации, постепенно объединяясь водородом[7].

Природные асфальтены имеют молекулярную массу 2000-2500 и представляют собой сочетание полициклических структур — преимущественно ароматических, но дополненных конденсированными нафтеновыми циклами, а также метальными и метиленовыми группами, атомами S, N и O. Строение природных асфальтенов одной из западносибирских нефтей таково:

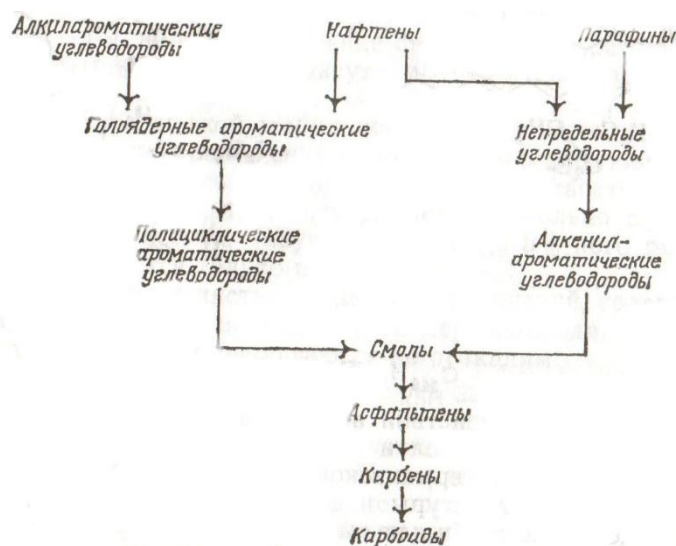


При термическом воздействии асфальтены разлагаются с образованием газа, жидких масел и кокса. Асфальтены разных нефтей очень неодинаковы по термической стабильности, что объясняется разнообразием их структуры и состава, однако большинство асфальтенов довольно стабильно.

Природные асфальтены (из нефти) содержатся только в остаточном прямогонном нефтяном сырье. При крекинге как остаточного, так и дистиллятного сырья образуются асфальтены вторичного происхождения, значительно отличающиеся от природных. Молекулярная масса их ниже, чем у природных, и тем меньше, чем глубже протекал крекинг. Так, для одного и того же сырья (смесь татарских нефтей) асфальтены, содержащиеся в мазуте, имели молекулярную массу ≈ 2500 , а асфальтены, содержащиеся в остатке после неглубокого крекинга гудрона, — всего 1300. Асфальтены, выделенные из смол пиролиза, в зависимости от жесткости процесса имели еще меньшую молекулярную массу (330—380).

Пониженная по сравнению с природными молекулярная масса вторичных асфальтенов объясняется менее сложным составом и структурой их молекул. Элементный состав асфальтенов различного происхождения представлен в табл. 2. Более высокое содержание углерода во вторичных асфальтенах свидетельствует о значительном преобладании в них ароматических структур и о малом содержании боковых алкильных цепочек.

Начало образования продуктов уплотнения зависит от состава исходного сырья и режима крекинга. Сырье, содержащее парафиновые и алкилароматические углеводороды, претерпевает вначале разложение, подготавливая материал для последующих реакций уплотнения; таким материалом являются гомоядерные ароматические и непредельные углеводороды. Образование продуктов уплотнения происходит по радикально-цепному механизму через алкильные и бензильные радикалы. Последовательность и тип образующихся продуктов уплотнения ясны из схемы:



Каждый последующий продукт уплотнения обладает все более высокими молекулярной массой и степенью ароматичности, а также уменьшающейся растворимостью. Карбоиды не растворимы в горячем бензоле; карбены растворимы в бензоле, но не растворимы в сероуглероде и

хлороформе; асфальтены растворимы во всех этих растворителях, но осаждаются легкими парафинами.

В промышленных условиях при жидкофазном крекинге в качестве конечного продукта образуется твердое углеродистое вещество— кокс. Основная его масса представлена карбоидами, но в процессе образования в коксе могут частично оставаться непреращенные продукты менее глубокого уплотнения — карбены, асфальтены и даже наиболее тяжелые углеводороды. Кокс может являться целевым продуктом, и в этом случае стремятся получить его максимальный выход (коксование).

Таблица 2 - Асфальтены природного и вторичного происхождения

Происхождение	Мол. Масса	Плотность кг/м ³	Элементарный состав, %				Отношение С : Н
			С	Н	S	N + O	
Нефть Западной Сибири (Мамонтовская)	2080	1178	86,52	7,59	5,38	0,51	11,4
Самотлорская нефть	2670	1092	88,7	8,69	2	0,61	10,2
Смесь татарских нефтей	2500	-	86,86	8,69	4,45	Не опред.	10
Крекинг-остаток гудрона той же смеси	1300	-	88,72	6,96	4,32	-	12,7
Смола, получаемая при пиролизе керосина:							
мягкий режим	380	-	93,37	6,37	Нет	0,26	14,7
жесткий режим	330	-	93,83	5,42	-	0,75	17,3

В других случаях образование кокса нежелательно; например, при пиролизе с целью получения газообразных олефинов в трубчатом реакторе последний может закоксовываться, и в результате пробег установки сокращается.

1.4 Основы кинетики термических процессов

Чтобы установить оптимальные режимы термодеструктивных процессов переработки нефтяного сырья, необходимо располагать данными о кинетике соответствующих реакций, причем важно, чтобы эти данные были получены в условиях, моделирующих промышленный процесс. Если промышленный процесс оформлен как полностью непрерывный, т. е. с непрерывной подачей сырья и непрерывным выводом продуктов, изучение его в периодически действующем аппарате (например, в лабораторном кубе) может дать только приближенные данные о материальном балансе и качестве получаемых продуктов. Что же касается данных по кинетике процесса, т. е. получения зависимости глубины превращения сырья от температуры и времени, то эти сведения будут еще более условны. Последнее объясняется тем, что при периодическом процессе продукты непрерывно уходят из зоны реакции, а непрореагировавшее сырье вместе с продуктами первичного разложения и уплотнения остается в жидкости (в аппарате). При этом температурный режим и особенно время пребывания сырья в зоне реакции, как правило, не будут совпадать с заводскими и могут быть сопоставлены с ними только условно, если использовать в качестве критерия глубину разложения сырья или выход целевого продукта.

Изучение кинетики превращения сырья в аппарате периодического действия, однако, может в некоторых случаях дать интересные и надежные результаты. Для этого необходимы два условия: 1) проведение крекинга с небольшой глубиной превращения сырья и 2) использование сырья тяжелого фракционного состава. При небольшой глубине превращения можно установить кинетику первичных реакций разложения сырья, не осложненных еще частичным испарением продуктов, вторичными реакциями распада и уплотнения. С другой стороны, использование тяжелого сырья обеспечивает минимальное испарение и сырья и продуктов его первичного распада.

На лабораторной проточной установке сырье проходит через реакционную зону непрерывно, при постепенном возрастании глубины его превращения, т. е. в этом отношении процесс полностью воспроизводит промышленный. Однако и в этом случае имеются условия, несоблюдение которых может исказить получаемые результаты. К числу их относится гидравлический режим потока как правило, турбулентный в реакционных змеевиках промышленных печей и часто ламинарный на лабораторных установках. Это обуславливает в последнем случае возможность местных перегревов стенки, приводящих к побочным реакциям разложения и уплотнения. Значительную роль играет также пристеночный эффект, определяемый соотношением внутренней поверхности реакционного змеевика и его объема. Влияние этого фактора, естественно, тем больше, чем меньше масштаб установки; оно зависит от материала стенки и может быть устранено использованием, например, кварцевого стекла. Указанные условия кинетических данных, полученных в лаборатории, не умаляют значения подобных исследований.

Кинетика первичных реакций термического крекинга при относительно небольшой его глубине приближенно подчиняется уравнению мономолекулярного превращения

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) \quad (4)$$

Которое после интегрирования дает:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x} \quad (5)$$

где k - константа скорости реакции, с⁻¹; a -количество исходного сырья, моль/с; x -глубина превращения сырья, моль/с; τ - время, с.

По этому уравнению можно обрабатывать результаты термического крекинга нефтяного сырья, полученные в реакторах периодического и непрерывного действия, если глубина превращения сырья относительно невелика. Константы скорости крекинга для некоторых нефтяных фракций,

вычисленные по уравнению мономолекулярной реакции, приведены в работах М. Д. Тиличеева, С. Н. Обрядчикова, В. Л. Нельсона и др[2].

А. И. Динцес и А. В. Фрост показали, что при углублении процесса константа скорости реакции уменьшается. Это явление они объяснили тормозящим влиянием продуктов разложения на основную реакцию (такое самоторможение происходит вследствие обрыва реакционной цепи образующимися продуктами). Эти исследователи предложили для крекинга другое уравнение:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k(a-x)}{a-\beta(a-x)} \quad (6)$$

Имеющее после интегрирования такой вид :

$$k = \frac{1}{\tau} (a1n \frac{a}{a-x} - \beta x) \quad (7)$$

Здесь β -постоянная, характеризующая степень торможения, а остальные обозначения прежние.

Подобное уравнение позднее было выведено теоретически А. Д. Степуховичем на основании радикально-цепного механизма крекинга.

Для реакций в потоке (на установке непрерывного действия) при увеличении глубины разложения сырья объем образующихся продуктов все более превышает объем паров сырья, что следует учитывать при определении длительности реакции. Г. М. Панченков предложил кинетическое уравнение, которое описывает термический крекинг как реакцию первого порядка, протекающую в потоке (в соответствии с режимом промышленных установок):

$$n_0 x = \frac{\beta-1}{\beta} n_0 1n(1-x) + k \quad (8)$$

Где n_0 - число молей исходного вещества, поступающего в зону реакции за единицу времени; k' - относительная константа скорости, равная:

$$k' = k \frac{PV}{\beta RT} \quad \beta = v_1 + v_2 + v_3 + \dots 1 - 1$$

v_i - стехиометрические коэффициенты.

Величину k' удобно определять графически, откладывая по оси абсцисс величину $-n_0 \ln(1-x)$, а по оси ординат n_0x (рис. 1). Тогда построенная прямая линия отсекает на оси ординат величину k' . Прямые, построенные для разных температур, должны быть параллельны друг другу. Экспериментальная проверка уравнения (8) показала, что полученные прямые параллельны практически до температур 570-580 °С, являющихся максимально возможными при промышленных процессах термического крекинга и коксования.

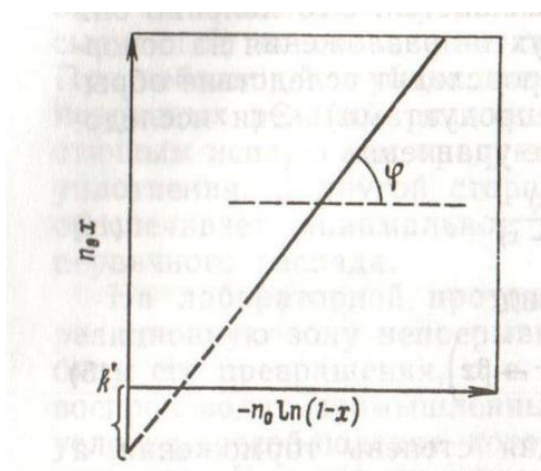


Рисунок 1 - График зависимости n_0x от $-n_0 \ln(1-x)$ для реакции первого порядка, протекающей в потоке

Уравнение (8) применимо для такого сырья, которое в условиях крекинга находится в газовой фазе, и, следовательно, для промышленных крекинг-установок, предназначенных для легкого сырья (реакторы пиролиза, глубокого крекинга газойлей, термического риформинга бензино-лигроиновых фракций). Наиболее точное представление о кинетике такого сложного процесса, как термический крекинг, дает его постадийное изучение, так как если на первых стадиях преобладают (и являются определяющими) реакции разложения, то в последующем начинает протекать взаимодействие продуктов крекинга, в частности уплотнение, подчиняющееся уравнениям реакций выше первого порядка. В табл. 3

приведены константы скорости, вычисленные для крекинга нефтяных фракций.

Таблица 3 - Константы скорости крекинга и энергия активации

Нефтяная фракция	$10^3 \cdot k, \text{с}^{-1}$						$E, \text{кДж/моль}$
	При 470С	При 490С	При 510С	При 530С	При 540С	При 550С	
300-360С ($p=0,840$)	-	-	1,73	4,64	-	10,28	234,3
300-480С ($p=0,885$)	0,49	1,9	3,2	-	10,4	-	224,3
320-450С ($p=0,896$)	-	-	1,1	-	4,36	-	241,8

Константы скорости, вычисленные для каких-либо двух температур, позволяют рассчитать энергию активации крекинга, пользуясь уравнением Аррениуса:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT \cdot T} \quad (9)$$

После интегрирования от T_1 до T_2 получаем:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (10)$$

где k_1 и k_2 - константы скорости при T_1 и T_2 (в градусах абсолютной шкалы); R - газовая постоянная, Дж/моль; E - энергия активации, Дж/моль.

Энергия активации определяется как избыточная (над средним уровнем) энергия, которой обладают молекулы, вступающие в реакцию. Чем выше энергия активации, тем больше энергетический барьер, который надо преодолеть для превращения обычных молекул в активные. По энергии активации можно также судить о том, насколько данная реакция или промышленный процесс чувствительны к температуре. Из уравнения (10) видно, что чем выше энергия активации, тем больше различаются константы скорости крекинга для данного температурного интервала. В среднем

энергия активации при термическом крекинге составляет 210-250 кДж/моль (50-60 ккал/моль) для реакций разложения и ≈ 125 кДж/моль для реакций уплотнения.

Из уравнения Аррениуса следует, что в области более высоких температур, когда величина $1/T_2 - 1/T_1$ уменьшается (при постоянном $\Delta T = (T_1 - T_2)$), отношение констант скорости также падает, т. е. изменение температуры меньше влияет на скорость реакции. По закону Вант-Гоффа, скорость химической реакции увеличивается в 2-4 раза при повышении температуры на каждые 10°C . Этот закон применим для крекинга только в ограниченных температурных пределах. Число градусов, на которое необходимо повысить температуру, чтобы удвоить скорость реакции, называют температурным градиентом скорости. Обозначим его через i . Если продолжительность крекинга при температуре t_0 равна τ_0 , то для той же глубины разложения продолжительность крекинга при t_1 равна $\tau_1 = \tau_0 / 2$; при повышении температуры до t_2 продолжительность крекинга станет равной $\tau_2 = \tau_1 / 2$ или $\tau_2 = \tau_0 / (2 \cdot 2)$ и т. д.; при некоторой температуре t_n имеем:

$$\tau_n = \frac{\tau_0}{2^{(t_n - t_0)a}} \quad (11)$$

где a - средний температурный градиент в интервале от t_0 до t_n . Это простое выражение позволяет приближенно подсчитать необходимую продолжительность крекинга при данной температуре, если известны его продолжительность при любой другой температуре и температурный градиент скорости крекинга.

Таблица 4 - Температурный коэффициент скорости термического крекинга и температурный градиент, необходимый для удвоения скорости реакции

Сырье	Энергия актив, кДж/моль	Температурный коэф. скорости				Температурный град. Скорости, С			
		При 400С	При 450С	При 500С	При 550С	При 400С	При 450С	При 500С	При 550С
Газойль	230	1,83	1,68	1,58	1,5	11,5	13,3	15,2	17,2

Лигроин	270	2,04	1,86	1,72	1,62	9,7	11,2	12,8	14,6
То же	290	2,16	1,94	1,79	1,67	9	10,4	11,9	13,5

Температурные градиенты скорости различны для разных пределов температур и, как видно из уравнения Аррениуса, увеличиваются с повышением температуры. В табл. 4 приведены усредненные температурные градиенты скорости крекинга, полученные С. Н. Обрядчиковым применительно к статическим условиям[4].

В уравнении (11) температурный градиент a взят при температуре, средней между T_1 и T_2 . Можно считать, что в некоторых ограниченных пределах температура и продолжительность крекинга взаимозаменяемы. Известно, например, что при «эквивалентных» по температуре и продолжительности условиях крекинга можно получать на промышленных установках практически один и тот же выход бензина с одинаковым октановым числом. Однако влияние абсолютного значения температуры на процесс крекинга несомненно.

Выше отмечалось, что умеренные температуры крекинга способствуют реакциям уплотнения; при этом энергия активации реакций уплотнения значительно меньше, чем для реакций разложения. Таким образом, чтобы увеличить выход продуктов разложения (газ, бензин) и снизить выход продуктов уплотнения (остаток, кокс), следует иметь в реакционной зоне по возможности высокую температуру при соответственной небольшой продолжительности процесса. В табл. 5 показан относительный выход продуктов разложения и уплотнения при крекинге яцетана. Видно, что с увеличением температуры при практически одинаковой глубине превращения сырья преобладают реакции разложения.

Таблица 5 - Влияние температуры на выход продукта разложения и уплотнения при крекинге н-цетана

Температура, С	Глубина превращения н-цетана, % (масс.)	Выход на прореагировавший н-цетана, % (масс.)		Соотношение продуктов разложения и уплотнения
		Продукты разложения	Продукты уплотнения	
375	52,2	55,8	44,2	1,26
400	53,5	62,2	37,8	1,65
425	50,8	72,4	27,6	2,62

Из вышесказанного можно сделать следующие практические выводы. Если целевыми продуктами термического процесса являются продукты разложения, целесообразно проводить его при высоких температурах и малом времени контакта. Наиболее яркий пример таких процессов — пиролиз с получением максимального выхода газа, богатого непредельными углеводородами. На современных трубчатых пиролизных установках температура в реакционном змеевике достигает 840—900 °С при времени контакта 0,1—0,3 с.

Эксплуатация старых промышленных установок термического крекинга, целевым продуктом которых являлся бензин, показала, что продукт уплотнения (кокс) отлагается главным образом в зоне умеренных, а не максимальных температур; этому способствует и повышенная доля жидкой фазы в сырье. Процессу коксования, целевым продуктом которого является кокс, также благоприятствуют умеренные температуры (450—470 °С), способствующие реакциям уплотнения. В табл. 6 представлены данные по кинетике коксования тяжелого ароматизированного сырья, полученные на проточной установке. Обращает на себя внимание относительно малое

влияние повышения температуры в реакторе на выход кокса и отсюда — невысокая энергия активации реакций уплотнения.

Таблица 6 - Кинетические показатели замедленного коксования крекинг-остатка тяжелого дистиллята смесинефти при различных средней температуре и объёмной скорости подачи сырья

Показатели	При 450С			При 470С			При 500С		
	0,07 ч ⁻¹	0,1 ч ⁻¹	0,15 ч ⁻¹	0,07 ч ⁻¹	0,1 ч ⁻¹	0,15 ч ⁻¹	0,07 ч ⁻¹	0,1 ч ⁻¹	0,15 ч ⁻¹
Глубина превращения сырья (сумма кокса, бензина и газа), %(масс.)	35,6	34	31	38,5	36	31,5	42,3	40	36,2
Кажущаяся константа скорости k , ч ⁻¹	0,008	0,008	0,008	0,0142	0,0142	0,0142	0,024	0,024	0,024
Температурный коэффициент скорости реакции	1,26	1,26	1,26	1,24	1,24	1,24	1,22	1,22	1,22
Температурный градиент скорости реакции, С	30,4	30,4	30,4	31,8	31,8	31,8	34,3	34,3	34,3

Если сравнивать углеводороды с одинаковым числом атомов углерода в молекуле или узкие фракции с одинаковыми пределами выкипания, можно установить, что наименьшей термической стабильностью отличаются парафиновые углеводороды, а наибольшей — голоядерные ароматические. Нафтены занимают промежуточное положение. Например, константы скорости разложения *k*-гексана, циклогексана и бензола (углеводороды С₆), вычисленные по уравнению мономолекулярной реакции при 500 °С, относятся друг к другу как 6,8:0,25:0,17, а для *n*-декана, декалина и нафталина (углеводороды С₁₀) — как 49 : 3,7:0,008[3].

В то же время в алкилароматических углеводородах алкильная группа (связь Саром—Салк) отщепляется значительно легче, чем происходит разрыв ароматического кольца. Например, для деалкилирования *α*-метилнафталина константа скорости в 960 раз больше, чем для разрыва нафталинового кольца при той же температуре. С увеличением длины боковой цепи (т. е. когда при крекинге происходит разрыв связи С—С) константы скорости разложения резко возрастают. Если длина цепи алкилароматического углеводорода значительна, то по термической стабильности он приближается к парафиновому углеводороду с тем же числом атомов углерода. Так, константа скорости крекинга гексадецилбензола (С₆Н₅—С₁₆Н₃₃) лежит между константами скорости *m*-цетана (н-С₁₆Н₃₄) и доказана (н-С₂₂Н₄₆).

Аналогичное явление наблюдается и для нафтенос с длинными боковыми цепями: они по термической стабильности приближаются к соответствующим парафинам. Поскольку для всех парафиновых, алкилнафтеносых и алкилароматических углеводородов термическая стабильность с удлинением цепи падает, этот же показатель для более тяжелого по фракционному составу сырья ниже, чем легкого. В то же время ароматические углеводороды (независимо от числа колец) способны в первую очередь к реакциям конденсации, и даже такой высокомолекулярный углеводород, как коронен (мол. масса 300), образующий структуру из семи колец, перегоняется без разложения при температурах, превышающих 500 °С. Однако в нефтяном сырье первичного происхождения содержание голаядерных ароматических углеводородов очень невелико, и реакции поликонденсации обычно принадлежат уже к вторичным, которым предшествует деалкилирование алкилароматических углеводородов.

Значительный теоретический и практический интерес представляет кинетика разложения сернистых соединений. Данные по этому вопросу весьма ограничены. Ввиду того что конечным продуктом разложения сернистых соединений нефти является сероводород, его выход при крекинге

сернистого сырья может до некоторой степени служить показателем термической стабильности сернистых соединений.

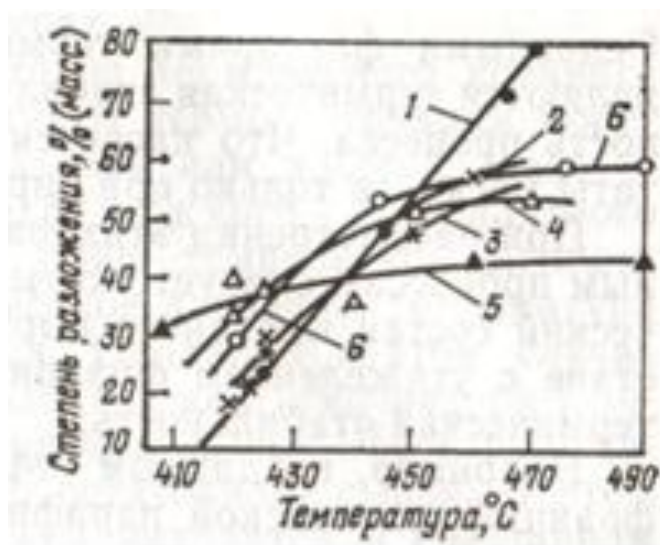


Рисунок 2 - Температурная зависимость степени разложения сернистых соединений, содержащихся в хроматографических фракциях, выделенных из гудрона ромашкинской нефти[1]: 1- моноциклические ароматические углеводорода; 2- бициклические ароматические; 3 - полициклические; 4 - смолы; 5 - асфальтены; 6 - исходный гудрон;

Исследование термической стабильности сернистых соединений, содержащихся в компонентах тяжелых нефтяных остатков — гудронах типичных сернистых нефтей, показало, что наименьшая термическая стабильность свойственна сернистым соединениям, присутствующим в асфальтенах*. Разложение этих соединений начинается уже при 405—410 °С, и до 425—435 °С скорость их разложения превышает скорость разложения сернистых соединений из других компонентов гудрона (ароматические углеводороды, смолы). Кинетика разложения сернистых соединений, содержащихся в компонентах гудрона ромашкинской нефти, графически дана на рис. 2. Характерно, что при ужесточении крекинга, когда остальные сернистые компоненты начинают интенсивно разлагаться, степень разложения сернистых соединений, находящихся в асфальтенах, стабилизируется и лишь незначительно превышает 40%. Авторы исследования

объясняют это не высокой термической стабильностью этих соединений, а недостатком водорода, необходимого для образования H_2S .

1.5 Основные факторы промышленных процессов термического превращения нефтяного сырья

Основными факторами термического крекинга нефтяного сырья являются термическая стабильность сырья, температура и длительность процесса. Что касается давления, то оно влияет на результаты крекинга только при определенных условиях. При рассмотрении этих факторов применительно к промышленным процессам следует учитывать фракционный и групповой химический состав нефтяного сырья. При родственном химическом составе с утяжелением фракционного состава сырья снижается его термическая стабильность. Например, по данным М. Д. Тиличеева, при крекинге трех фракций грозненской парафинистой нефти, содержащей $\approx 60\%$ парафиновых углеводородов, глубина превращения при одинаковом режиме крекинга составила 24 % для бензина, 35% для керосина и 47% для солярового дистиллята. Обогащение сырья ароматическими углеводородами значительно повышает его термическую стабильность: при пиролизе бензина, содержащего 15,4% ароматических углеводородов, газообразование было на 25% больше, чем при пиролизе того же бензина, но с добавкой 35% толуола. Высокоароматизированное сырье чрезвычайно стабильно к действию температуры: смолу пиролиза, содержащую $\approx 40\%$ (масс.) би- и полициклических ароматических углеводородов, можно нагревать в трубчатой печи до 500-510°C без заметного разложения. Большую роль в кинетике коксоотложения играет относительное содержание ароматических и н-парафиновых углеводородов в сырье: н-парафины способствуют осаждению асфальтенов из потока тяжелого сырья, нагреваемого в трубах печи, что вызывает отложение кокса на внутренних стенках труб, а ароматические углеводороды поддерживают асфальтены в состоянии раствора.

Сырье парафинового основания, как наименее стабильное, будет наилучшим для процессов, целевыми продуктами которых являются продукты разложения (газ пиролиза, бензиновые и газойлевые фракции установок термического крекинга под давлением). Напротив, ароматизированное сырье предпочтительно для процессов, где целевым является продукт поликонденсации-нефтяной кокс. Нафтенное сырье имеет промежуточное значение и в зависимости от глубины крекинга может дать легкие продукты разложения типа деалкилированных нафтен, которые, попадая в крекинг-бензин, сообщают ему более высокое октановое число, чем у бензина, полученного при крекинге парафинистого сырья.

При более глубоком превращении, например при пиролизе, нафтенное сырье дает меньше газа, но в смоле содержится больше ароматических углеводородов, чем при пиролизе парафинистого сырья. При этом реакциям разложения, как было сказано выше, способствуют высокие температуры. В сочетании с малой продолжительностью процесса, а реакциям уплотнения-длительное время реакции при более умеренных температурах.

При рассмотрении основных факторов термического крекинга следует учитывать, что сырье и продукты термодеструкции могут находиться в реакционной зоне в газовой или жидкой (чаще в смешанной, жидко-паровой) фазе. Для легкого дистиллятного сырья температура процесса всегда выше температуры полного испарения сырья. Если применяют высокое давление, температура полного испарения сырья повышается. Однако и в этом случае сырье обычно находится в газовой фазе, так как температура в зоне реакции выше критической температуры сырья. Иное положение создается при крекинге тяжелого остаточного сырья. В этом случае, как правило, сырье и продукты находятся в смешанном состоянии (жидкость и пары): чем выше температура и чем ниже давление, тем больше доля газовой фазы. Фазовое состояние продуктов крекинга зависит и от глубины превращения сырья, так

как при значительном выходе продуктов разложения высокое парциальное давление их паров обеспечит переход в газовую фазу и более высококипящих продуктов уплотнения. Наличие факторов, способствующих переходу всей реакционной массы в газовую фазу, уменьшает опасность коксоотложений. Непосредственное образование углерода из газовой фазы и отложение его на внутренних стенках реакционного змеевика в виде так называемого пироуглерода возможно только при очень высоких температурах (850 °С и выше)[7]. При этом на реакции разложения углеводородов как на элементы, так и на радикалы решающее влияние оказывает относительная поверхность стенки, т. е. отношение этой поверхности к реакционному объему. При низких давлениях значительную роль играет обрыв цепей на стенках реактора в ходе радикально-цепного процесса крекинга. Повышение давления, естественно, влияет только на реакции, протекающие в газовой фазе. До определенного предела давление способствует контакту молекул и тем активизирует их взаимодействие. При дальнейшем повышении давления подвижность молекул затрудняется, и газовая фаза по свойствам все более приближается к жидкости, где радикалы окружены «клеткой» из соседних молекул («клеточный» эффект), что затрудняет развитие цепи.

Таким образом, для газофазного процесса большое значение имеет абсолютная величина давления. М. Г. Гоникберг и В. В. Воеводский показали, что при невысоких давлениях (несколько десятых МПа) его повышение увеличивает константу скорости крекинга, а при очень высоких давлениях (десятки МПа) наблюдается обратное явление. По данным А. И. Динцеса, в процессе термического крекинга *n*-бутана при 575 °С и глубине разложения 9—13% повышение избыточного давления с 0,39 до 1,08 МПа увеличивает константу скорости с 0,007 до 0,022 с⁻¹, т. е. примерно втрое. Г. М. Панченков и В. Я. Баранов, подвергая фракцию 300—480°С грозненской парафинистой нефти крекингу при 510 °С и избыточном давлении 1 и 5 МПа,

установили, что максимальная константа скорости соответствует давлению 1 МПа; при дальнейшем повышении давления скорость разложения снижается[3].

Повышение давления влияет не только на скорость реакций, но и на их направление, т. е. на состав продуктов крекинга. С увеличением давления возрастает скорость вторичных превращений продуктов разложения (полимеризация, алкилирование, перераспределение водорода). Таким образом, с повышением давления уменьшается выход газообразных продуктов распада и увеличивается количество продуктов уплотнения. Это подтверждается составом продуктов парофазного крекинга (крекинг при низком давлении) и термического крекинга под давлением.

В (табл.7) приведен типичный материальный баланс крекинга однотипного дистиллятного сырья (керосин с относительной плотностью 0,820) при низком и высоком давлении; в данном случае газообразованию способствует не только низкое давление, но и высокая температура:

Таблица 7 - Материальный баланс крекинга однотипного дистиллятного сырья при низком и высоком давлении

Данные С.Н. Обрядчикова		
Показатели	Парофазный крекинг	Крекинг под давлением
Температура, С	550-560	500-510
Избыточное давление, Мпа	0,2-0,5	04.май
Материальный баланс, %(масс.):		
газ	32-32,3	15
бензиновый дистиллят	58,5-62,2	75
крекинг-остаток	10,4-13,1	10

Влияние высокого давления на реакции гидрирования подтверждается тем, что в продуктах парофазного крекинга содержится много непредельных углеводородов: в газе, получаемом при этом процессе, содержится 40—50%

непредельных углеводородов, в то время как в газе термического крекинга под давлением их всего 15—20%. Соответственно, в бензине парофазного крекинга содержится 40—45% непредельных, а в бензине, получаемом крекингом под давлением, только 20—30%. С повышением давления сокращается объем газовой фазы, причем плотность ее возрастает примерно пропорционально давлению. Если легкоиспаряющееся сырье подвергать крекингу при низком давлении, удельный объем паров и скорость их движения будут очень велики, и для их выдерживания в реакционной зоне в течение времени, необходимого для химического превращения, потребуется значительный объем реакционного пространства. Стремление к сокращению реакционного объема привело к широкому распространению крекинг-установок при повышенном давлении.

Установки крекинга, на которых перерабатывали облегченное сырье при низком давлении (установки парофазного крекинга), имели низкую производительность и, следовательно, были нерентабельными, поэтому их широкое внедрение в нефтеперерабатывающую промышленность затормозилось. Однако для такой разновидности термического крекинга, как пиролиз, где низкое давление оправдано большим выходом газообразных целевых продуктов (этилен, пропилен), а также для так называемых термоконтактных процессов низкое давление может являться положительным фактором, так как оно способствует реакциям распада и быстрому удалению из реакционной зоны продуктов первичного разложения исходного сырья[5].

Процессам термического крекинга, протекающим в жидкой фазе, соответствует тяжелое сырье-нефтяные остатки, тяжелые дистилляты. Если предусмотрено неглубокое разложение сырья (например, для снижения вязкости остатка в процессе висбрекинга), конечный продукт содержит небольшое количество легких фракций (газ, бензин), которые находятся в газовой фазе. Основная масса продукта, как и исходное сырье, остается в

жидкости. При наличии глубокого превращения, как это происходит в процессе коксования, крекинг протекает в камере или на поверхности теплоносителя с образованием твердого остатка и паров продуктов разложения. В процессе висбрекинга роль давления невелика-повышенное давление лишь немного увеличивает пропускную способность установки. При коксовании роль давления больше (особенно при переработке дистиллятного сырья), поскольку реакции уплотнения будут протекать не только в жидкой фазе, но и за счет конденсации паров высокоароматизированных продуктов разложения.

1.6 Общие свойства продуктов термического крекинга

В результате любого термического процесса переработки нефтяного сырья образуются газообразные и жидкие продукты; глубокие формы крекинга сопровождаются появлением твердых продуктов уплотнения (кокс).

По появлению газообразных продуктов можно судить о начале процесса, а по выходу газа при крекинге данного сырья при разных режимах можно приближенно оценить общую глубину превращения сырья (в определенных границах параметров).

Состав углеводородных газов крекинга в основном зависит от режима процесса-температуры, времени, давления. Что же касается качества сырья, оно может оказать значительное влияние только в некоторых специфических случаях. Например, пиролиз этана дает газ, весьма богатый этиленом, т. е. в основном протекает дегидрирование этана; присутствующие более тяжелые газообразные углеводороды являются уже продуктом вторичных реакций, поэтому выход пропилена и бутиленов при пиролизе этана незначителен.

Второй пример влияния состава сырья-крекинг голядерных ароматических углеводородов; получаемый газ обогащен водородом,

выделяющимся при конденсации бензола в дифенил, нафталина в динафтил и т. д.

При крекинге под давлением и при коксовании жидкого сырья (газойли, мазуты, гудроны) состав газов довольно сходен и характеризуется значительным содержанием «сухой» части (метан, этан) и умеренным (25-30%) содержанием непредельных. Такой состав обусловлен радикально-цепным механизмом процесса и нестабильностью радикалов $\cdot C_3H_7$ и выше.

С повышением давления в реакционном объеме снижаются выход газа и содержание в нем непредельных углеводородов за счет протекания полимеризации и гидрирования. Сочетание высокой температуры и малой продолжительности процесса направлено на максимальный выход непредельных компонентов газа (этилен, пропилен и др.).

Жидким продуктам крекинга свойственно присутствие непредельных и ароматических углеводородов. При средней глубине процесса крекинг-бензины обладают невысоким октановым числом; (60-65); с углублением процесса концентрация ароматических углеводородов возрастает, поэтому октановое число повышается бензин, получаемый термическим риформингом лигроина, имеет октановое число 70-72, а бензин, выделенный из смолы пиролиза, имеет октановое число 80 и выше. Иодные числа типичных бензинов, образующихся при термическом крекинге под давлением и коксовании, довольно высоки (80-100 г I_2 а 100 г)[1].

С утяжелением фракционного состава продуктов крекинга их непредельность снижается; крекинг-газойли, выкипающие в пределах 200-350 °С и часто используемые (после очистки) как компоненты дизельного топлива, имеют иодное число 40-50 г I_2 100 г. Более тяжелые фракции обычно возвращают на рециркуляцию или выводят в виде тяжелого газойля (коксование) или крекинг-остатка (крекинг под давлением). В зависимости от режии процесса и качества сырья эти продукты более или менее

ароматизированы. Крекинг-остатки содержат довольно много смолисто-асфальтовых веществ и некоторое количество твердых частиц - карбоидов. Тяжелая часть смолы пиролиза представляет собой концентрат полициклических ароматических углеводородов; в ней содержатся также смолы, асфальтены и карбоиды.

Твердые продукты уплотнения (кокс) получают в балансовых количествах только при одном из рассматриваемых процессов коксовании. Кокс представляет собой продукт глубокого уплотнения полициклических ароматических углеводородов, смол и асфальтенов и содержит 94-95% углерода. Помимо углерода и водорода в зависимости от качества сырья коксования в состав кокса могут входить сера, азот, кислород, металлы.

1.7 Промышленные процессы термического крекинга

1.7.1 Термический крекинг под давлением

Наиболее распространенной формой промышленного процесса термического крекинга до 40-50-х годов был крекинг при высоком давлении. В 1935 г. был разработан проект отечественной двух-печной крекинг-установки системы «Нефтепроект». В одной печи подвергали легкому крекингу тяжелую часть мазута, а во второй осуществляли глубокий крекинг керосино-газойлевых фракций, содержащихся в исходном мазуте и образовавшихся после легкого крекинга. Таким образом был соблюден необходимый при крекинге принцип селективности (избирательности): тяжелую часть сырья (выкипающую выше 350 °С) подвергали крекингу при мягком температурном режиме (470-480 °С), а керосино-газойлевые фракции (200-350 °С) - при более жестком (500-510°С).

В 40-50-х годах на зарубежных и отечественных заводах существовали установки термического крекинга следующих типов: однопечные-для крекинга газойлевых и соляровых фракций; то же-для

глубокого крекинга (термический риформинг) лигроиновых фракций; двухпечные - в основном для крекинга мазутов; многопечные (с тремя и четырьмя печами) - для крекинга полумазутов и мазутов. На однопечных установках крекинга соляровых фракций подвергали сырье крекингу с рециркуляцией; при этом за однократный пропуск получали 15-25% бензина, а общий выход бензина составлял 50-60%. Температура на выходе из реакционного змеевика равна ≈ 500 °С, давление на входе в печь 4-5 МПа. С увеличением спроса на дизельное топливо газойлево-соляровые фракции стали дефицитными, и установки для крекинга соляровых фракций перестали строить.

Исходным сырьем термического риформинга (стр." 15) были низкооктановые лигроиновые (реже керосиновые) фракции. Таким образом, фракционный состав сырья и получаемого крекинг-бензина частично совпадал, что указывало на необходимость глубокого преобразования молекул исходного сырья для получения из них ароматизированных бензинов с удовлетворительным октановым числом. Действительно, октановые числа риформинг-бензинов (в среднем 70-72) наиболее высоки по сравнению с октановыми числами бензинов других видов термического крекинга под давлением (60-65 для бензинов, получаемых крекингом мазута). Температурный режим термического риформинга жесткий и зависит от фракционного состава сырья: для бензино-лигроиновых фракций температура риформинга достигает 550-560°С при 5-6МПа. Октановое число получаемого бензина возрастает с увеличением глубины превращения. В настоящее время доля термического риформинга в нефтеперерабатывающей промышленности невелика, так как широкое промышленное развитие получил более эффективный каталитический риформинг.

Наибольшее распространение среди процессов термического крекинга под давлением получил крекинг мазутов по двухпечной схеме. Поточная схема крекинга представлена на рис. 3:

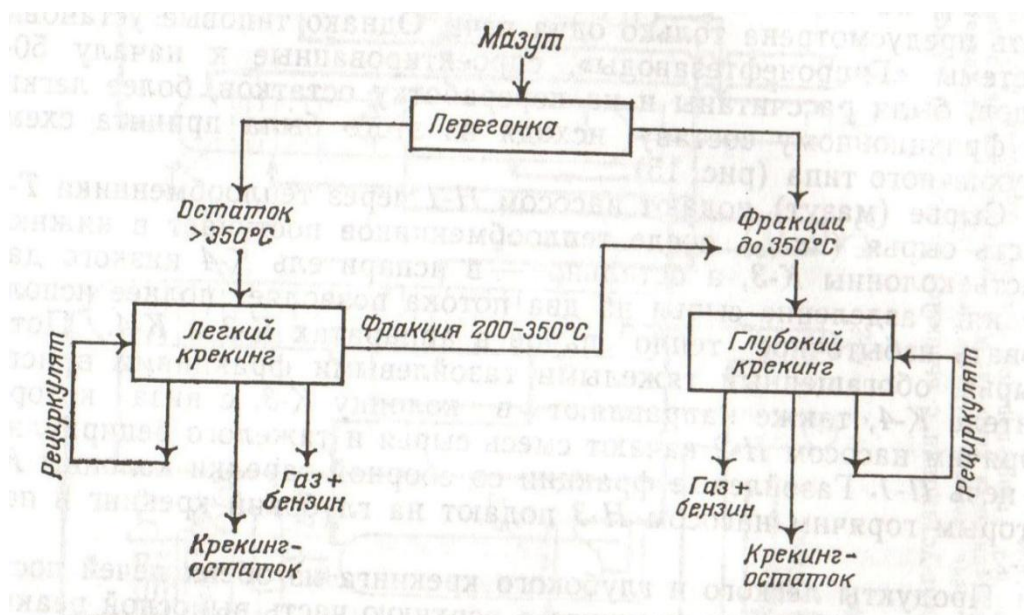


Рисунок 3 - Поточная схема термического крекинга

Из схемы видно, что в печи глубокого крекинга в качестве свежего сырья используют керосино-газойлевые фракции прямогонного происхождения и фракцию 200-350 °С, полученную легким крекингом остатка. При утяжелении исходного сырья единственным источником питания этой печи является газойлевая фракция легкого крекинга, выход которой незначителен, и, в конечном счете, тяжелое остаточное сырье оказывается целесообразным перерабатывать на однопечной установке.

Характерно, например, что если на первых установках системы «Нефтепроект» соотношение загрузки в печах тяжелого и легкого сырья было равно 1,5: 1, то строившиеся с 50-х годов установки системы «Гипронефтезаводы» имели печи с соответствующим отношением 4:1, причем при их эксплуатации на гудроне оказалось, что в этом случае печь легкого сырья была недогруженной.

Стремление повысить селективность крекинга привело к созданию многопечных установок: с тремя, четырьмя и даже пятью печами. В результате крекинга по многопечной схеме глубина отбора бензина практически не увеличивалась. Кроме того, несмотря на некоторые экономические преимущества (пониженные эксплуатационные затраты) многопечные установки были чрезвычайно сложны в эксплуатации, поэтому широкого развития они не получили.

1.7.2 Типовая технологическая схема установок двухпечного крекинга с выносной реакционной камерой

Выше сказано, что наиболее типичным сырьем современных крекинг-установок являются полугудроны и гудроны. При этом крекинг-бензин становится побочным продуктом, а выход целевого крекинг-остатка составляет 80—90% на сырье. В этом случае в технологической схеме может быть предусмотрена только одна печь. Однако типовые установки системы «Гипронефтезаводы», спроектированные к началу 50-х годов, были рассчитаны и на переработку остатков, более легких по фракционному составу; исходя из этого была принята схема двухпечного типа (рис. 4).

Сырье (мазут) подают насосом Н-1 через теплообменники Т-1; часть сырья ($\approx 1/3$) после теплообменников поступает в нижнюю часть колонны К-3, а остальное — в испаритель К-4 низкого давления. Разделение сырья на два потока позволяет полнее использовать избыточное тепло паров в аппаратах К-3 и К-4. Поток сырья, обогащенный тяжелыми газойлевыми фракциями в испарителе К-4, также направляют в колонну К-3, с низа которой горячим насосом Н-2 качают смесь сырья и тяжелого рециркулята в печь П-1. Газойлевые фракции со сборной тарелки колонны К-3 вторым горячим насосом Н-3 подают на глубокий крекинг в печь П-2.

Продукты легкого и глубокого крекинга из обеих печей поступают для углубления крекинга в верхнюю часть выносной реакционной камеры К-

1. Крекинг-остаток отделяется в испарителе К-2 высокого давления. Давление в аппарате К-1 (≈ 2 МПа) снижают до давления в испарителе К-2 (1 МПа) посредством редуционного вентиля. Крекинг-остаток из испарителя К-2 самотеком перетекает в испаритель К-4 низкого давления, где из крекинг-остатка выделяются пары газойлевых фракций, вступающих в контакт с потоком исходного сырья. Некоторое количество несконденсировавшихся фракций уходит с верха испарителя К-4, проходит конденсатор-холодильник Т-2 и из газосепаратора Е-2 низкого давления идет в мерник, а также используется в виде циркулирующего потока, орошающего колонну К-4. Поток паров из испарителя К-2 идет на разделение в колонну К-3. Наиболее тяжелые фракции конденсируются и служат рециркулятом для печи П-1 тяжелого сырья. Конденсат легких газойлевых фракций отбирают со сборной тарелки колонны К-3. С верха этой колонны уходят пары бензинового дистиллята и газ; они конденсируются в конденсаторе-холодильнике Т-3, доохлаждаются в холодильниках Г-5 и разделяются в газосепараторе Е-1 высокого давления. Газ направляют на абсорбционно-газофракционирующую установку (АГФУ), а бензин подают на стабилизацию. Отгон стабилизации также направляют на газофракционирование.

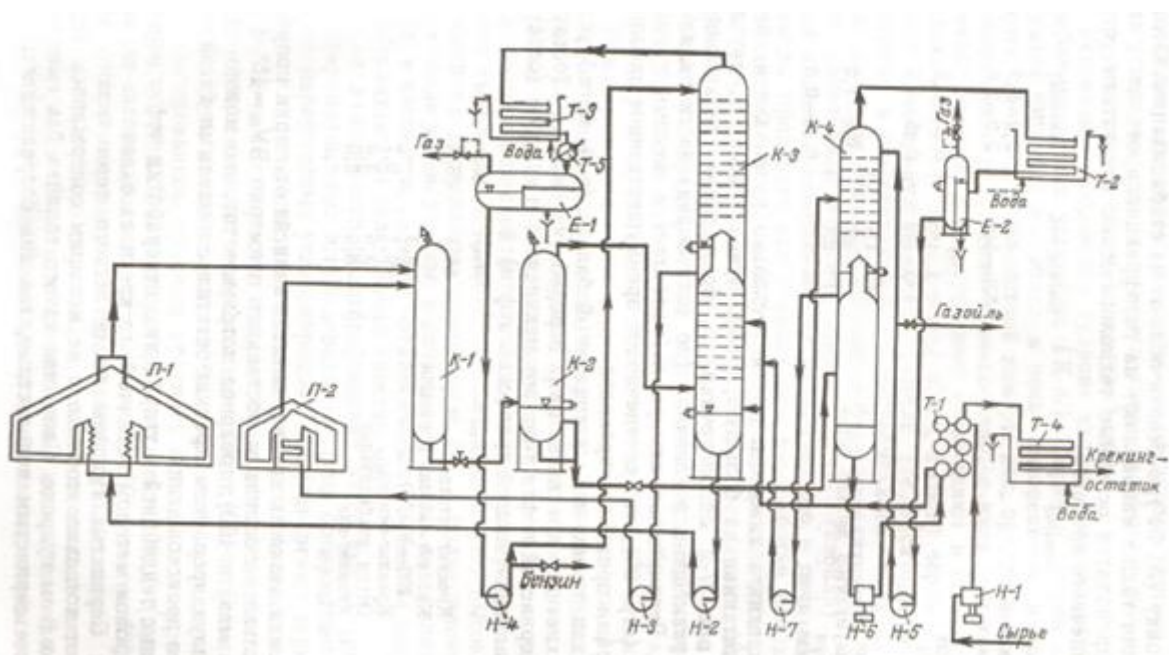


Рисунок 4 - Двухпечевая схема крекинг-установки с выносной реакционной камерой [1]: П-1 – печь тяжелого сырья (печь легкого крекинга); П-2 – печь легкого сырья (печь глубокого крекинга); К-1 – выносная реакционная камера; К-2 – испаритель высокого давления; К-3 – ректификационная колонна; К-4 – испаритель низкого давления; Т-1 – теплообменник; Т-2,Т-3 – конденсаторы-холодильники; Т-4,Т-5 – холодильники; Е-1 – газосепаратор высокого давления; Е-2 – газосепаратор низкого давления; Е-4 – щелочной отстойник; М-1 – смеситель; Н-1 – Н-7 – насосы;

В (табл.8) приводятся основные технологические показатели установки двухпечного крекинга:

Таблица 8 - Основные технологические показатели двухпечевого крекинга

Аппарат	Температура, С	Давление, Мпа
П-1 (выход)	470-490	2,2-2,7
П-2 (выход)	530-545	2,2-2,8
К-1		
верх	500	0,85-1,2
низ	450-470	0,85-1,2
К-2	430-440	0,85-1,2
К-3		
низ	390-410	0,8-1,2
аккумулятор легкого сырья	280-320	0,8-1,2
верх	210-220	0,8-1,2
К-4 (низ)	400-415	0,15-0,3

Печи крекинга тяжелого сырья несколько различаются: печь П-1, рассчитанная на большую пропускную способность, двухпоточная, а печь П-2 однопоточная. В обеих печах реакционные змеевики размещены в конечной (по ходу сырья) части радиантных труб. Реакционная камера К-1 работает с низким уровнем жидкости, что обеспечивает преимущественное заполнение ее парами продуктов крекинга. В (табл.9) дан примерный

материальный баланс (в % масс.) установок двухпечного крекинга при переработке мазута (остаток >350 °С сернистой нефти типа ромашкинской) и гудрона (остаток >460°С высокосернистой арланской нефти)[1].

Таблица 9 - Материальный баланс установки двухпечевого крекинга мазута (остаток >350С сернистой нефти) и гудрона (остаток>460С высокосернистой)

Поток	Мазут	Гудрон
Крекинг-остаток	66,3	86,8
Крекинг-газойль (фракция 200-350С)	5,3	-
Крекинг-бензин	19,7	6,7
Отгон стабилизации	3,6	3
Крекинг-газ	3,5	2,3
Потери	1,6	1,2

Требуемая вязкость крекинг-остатка зависит от марки получаемого котельного топлива и составляет примерно $VU_{80}=15^\circ$ (для топочного мазута 100); товарное котельное топливо можно получать компаундированием крекинг-остатка с тяжелыми газойлями вторичного происхождения.

В связи с тенденцией к углублению переработки нефти переработка гудронов методом термического крекинга оказалась нерациональной. Сернистые гудроны после легкого термического крекинга дают котельное топливо с не меньшим содержанием серы, чем в исходном гудроне. Сжигание такого топлива без смешения его с менее сернистым недопустимо, так как сопровождается отравлением атмосферы сернистым ангидридом. Однако на некоторых установках (даже позднего типа) висбрекинг еще используют, но осуществляют его по однопечной схеме.

Установки висбрекинга гудрона входят в состав отечественных комбинированных установок ГК-3/1. Горячий гудрон с низа вакуумной

колонны поступает в печь висбрекинга и проходит ее двумя потоками. Реакционной камеры нет, продукты крекинга поступают непосредственно в эвапоратор, с низа которого выводят крекинг-остаток, а газовую фазу направляют в колонну. С верха колонны выводят пары бензина и газ, а сбоку через отпарную колонну — дизельную фракцию. После конденсатора жирный газ отделяют в газосепараторе от нестабильного бензина, который идет далее на облагораживание в блок каталитического крекинга (его закачивают в линию подачи вакуум-газойля). Остаток с низа колонны возвращают на рециркуляцию в печь висбрекинга. Выходы продуктов висбрекинга при переработке нефти типа ромашкинской таковы: $\approx 80\%$ (на гудрон) крекинг-остатка (котельное топливо), $\approx 8\%$ дизельной фракции, остальные 12% —газ и бензин. Для прекращения реакций крекинга в линию паров из эвапоратора предусмотрена подача охлаждающей струи (квенчинг). Как ясно из описания схемы, блок висбрекинга содержит всего одну печь, т. е. схема достаточно проста и компактна.

Некоторые установки термического двухпечного крекинга используют для других целей, например для получения сажевого сырья. Сажа находит широкое применение в народном хозяйстве, главным образом как наполнитель резин, а также в лакокрасочной, полиграфической и других отраслях промышленности. В качестве сырья для производства сажи используют высокоароматизированные дистилляты, содержащие би- и полициклические ароматические углеводороды; в качестве исходных дистиллятов применяют, в частности, газойли каталитического крекинга или их смеси с экстрактами от селективной очистки масел.

Для дальнейшего облагораживания этого сырья (разложение алкилароматических углеводородов — отрыв боковых цепей, разложение парафиновых углеводородов) его подвергают термическому крекингу по обычной схеме: сырье разделяется в колонне К-3 на легкую и тяжелую части, которые после смешения соответственно с легким и тяжелым рециркулятом

подают в печи П-2 и П-1. Крекинг в обеих печах отличается более жестким режимом, чем при спроектированном процессе крекинга остаточного сырья. Так, на выходе из печи П-1 температура достигает 500°C (вместо 470—490°C), а на выходе из печи П-2 — 550°C (вместо 530—545 °C). Это объясняется высокой термической стабильностью исходного ароматизированного сырья. Для увеличения выхода целевого продукта (термогазойль) в дополнительном испарителе К-4 давление снижено до 0,1 МПа. Было предложено также, чтобы еще увеличить отбор термогазойля, дополнить схему вакуумным испарителем. В этом случае выход целевого продукта превышает 50% на сырье (остальное-газ, бензин и крекинг-остаток).

Термогазойль, получаемый из сернистого сырья, имеет следующие примерные показатели: относительная плотность 0,993; $n_D^{20}=15770$; 3,27% серы, 75,5% ароматических углеводородов (в том числе 70,3% би- и полициклических); коксуемость 0,84%; индекс корреляции ИК=90,2. Индекс корреляции является важным показателем сажевого сырья. Он выражает зависимость между плотностью и температурой кипения для углеводородов различных рядов. Для расчета индекса корреляции выведена формула

$$ИК = 473,7p_4^{20} - 456,8 + \frac{48640}{T} \quad (12)$$

где p_4^{20} - относительная плотность сырья, а T - средняя температура кипения нефтепродукта, К. Для облегчения подсчетов по уравнению (12) составлена номограмма. Согласно техническим нормам на сажевое сырье, индекс корреляции не должен быть менее 90.

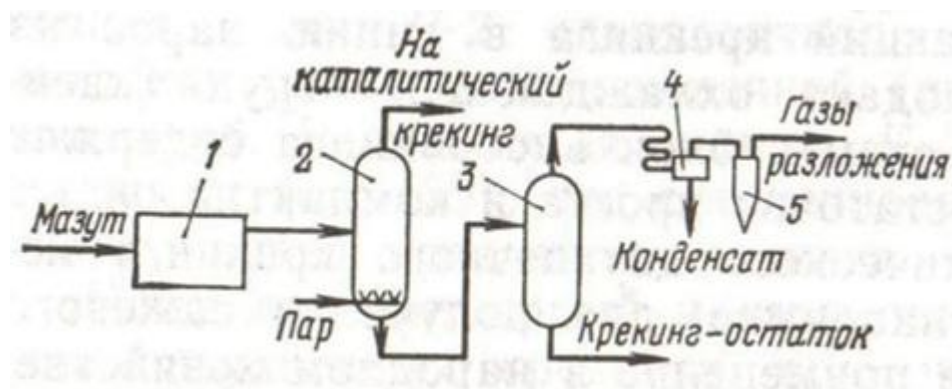


Рисунок 5 - Схема деструктивной вакуумной перегонки (ДВП) [2]: 1- печь; 2- колонна (изб. давл.0.2МПа); 3- вакуумная колонна; 4- ёмкость; 5- эжектор;

Установки термического крекинга используют также для увеличения сырьевых ресурсов для некоторых каталитических процессов каталитического крекинга, гидрокрекинга. Например, в г. Грозном (ГрозНИИ и Гипрогрознефть) был предложен процесс деструктивной вакуумной перегонки (ДВП). Согласно схеме (рис. 5), мазут проходит через печь I и подвергается там легкому крекингу. В колонну 2 для увеличения доли отгона подают водяной пар. Отгон направляют непосредственно в реактор установки каталитического крекинга, а остаток поступает в вакуумную колонну 3, где за счет перепада давления происходит дополнительное испарение фракций, также направляемых на каталитический крекинг.

По данным ГрозНИИ, двухступенчатая деструктивная вакуумная перегонка сернистого мазута позволяет на 25-30% уменьшить выход остатка >500 °С и на 39-52% увеличить общий выход дистиллятов. Подобное сокращение выхода остатка целесообразно, так как преобладающая доля каталитических ядов (металлы, смолы, азотистые соединения, сера) содержится в остаточном сырье (особенно из сернистых нефтей), а дистиллятное сырье, даже содержащее продукты термического разложения, значительно легче подвергать последующей каталитической переработке.

Следует упомянуть о чисто нефтехимических вариантах использования термического крекинга. Известен процесс термического крекинга парафинов с целью получения α -олефинов-сырья для производства моющих средств, поверхностно-активных веществ, спиртов и др. Процесс протекает в газовой фазе, при 550 °С и небольшой продолжительности, обусловленной малой глубиной разложения сырья. Можно упомянуть также процесс термического гидродеалкилирования алкилароматических углеводородов, входящих в состав экстрактов каталитических газойлей и катализаторов риформинга. Целью этого процесса является получение нафталина или бензола.

2 Моделирование процесса термического крекинга

2.1 Исследование кармальского битума

В данном разделе было проведено исследование процесса термического крекинга с применением микросфер и предварительного озонирования, в качестве сырья использовали кармальский битум. Первым этапом данного эксперимента, был проведен классический термический крекинг при разных температурах и времени проведения процесса на лабораторной установке.

2.1.1 Термический крекинг

В таблице 10 приведены исходный компонентный состав и компонентный состав продуктов термического крекинга кармальского битума.

Таблица 10 - Результаты крекинга кармальского битума

Номер экспер.	Условия крекинга	Выход, мас. %			Состав жидких продуктов, мас. %		
		Газ	Жидкие	Твердые	Масла	Смолы	Асфальтены
0	Исходный битум	0	100	0	70,3	24,5	5,2

Продолжение таблицы 10

1	350 °С, 60 мин	0,1	99,5	0,4	65,9	28,0	5,6
2	400 °С, 60 мин	0,4	99,1	0,5	68,1	25,8	5,1
3	450 °С, 60 мин	0,6	98,4	1,0	66,2	27,4	4,8
4	450 °С, 80 мин	0,9	97,3	1,4	68,6	23,7	5,4
5	450 °С, 100 мин	1,8	96,2	2,0	72,9	17,9	5,4
6	450 °С, 120 мин	14,2	79,6	6,2	65,4	11,6	2,6

По данным таблицы 10 мы видим, что при проведении термического крекинга кармального битума в течении от 60 минут до 120 минут при температуре от 350°С до 450°С уменьшение содержания асфальтенов на 12,9%мас. и жидких продуктов на 20,4%мас.. При проведении процесса в течении 120 минут при температуре 450°С наблюдается резкое увеличение содержания газа и кокса на 12,4%мас. и на 4,2%мас. соответственно, что обуславливается крекингом образовавшихся в процессе низкомолекулярных углеводородов и реакциями уплотнения высококипящих соединений.

Наиболее оптимальным являются условия проведения процесса термического крекинга в течении 100 минут при температуре 450°С. При данных условиях наблюдается максимальное содержание масел (72,9%мас.) в продукте крекинга.

2.1.2 Термический крекинг с использованием микросферической золы

Вторым этапом является исследования влияния применения микросфер на процесс термического крекинга кармального битума. В таблице 11 приведены результаты исследования процесса термического крекинга кармального битума с использованием микросфер. В данном исследовании термический крекинг проводился при тех же условиях, что и в первом исследовании кармального битума.

Таблица 11 - Результаты крекинга кармальского битума с микросферами

Номер экспер.	Условия крекинга	Выход, мас. %			Состав жидких продуктов, мас. %		
		Газ	Жидкие	Твердые	Масла	Смолы	Асфальтены
0	Исходный битум	0	100	0	70,3	24,5	5,2
1	350 °С, 60 мин	0,1	97,4	2,5	72,5	21,2	3,7
2	400 °С, 60 мин	0,2	97,5	2,3	74,5	18,2	4,8
3	450 °С, 60 мин	1,0	97,1	1,9	75,2	16,8	5,1
4	450 °С, 100 мин	1,4	96,4	2,2	76,3	15,0	5,1
5	450 °С, 120 мин	1,5	96,0	2,5	77,6	13,9	4,5

Из таблицы 11 мы видим, что при проведении процесса термического крекинга кармальского битума с использованием микросферической золы в течении 120 минут при температуре 450°С наблюдается уменьшение выхода газообразных и твердых углеводородов на 12,7%мас. и 3,7%мас. по сравнению с теми же условиями в эксперименте без использования микросферической золы (табл. 10). Следует отметить что при использовании микросфер так же наблюдается увеличение содержания масел в продукте крекинга на 7,3%мас..

На данном этапе исследования можно сказать, что применение микросферической золы в процессе термического крекинга позволяет проводить процесс при большем времени контакта (120 минут). При этом увеличивается выход низкокипящих компонентов и уменьшается содержание в продукте газообразных и твердых компонентов.

2.1.3 Термический крекинг с предварительным озонированием сырья

В третьем подразделе проводилось исследование влияния предварительного озонирования сырья на процесс термического крекинга кармальского битума. Результаты исследования приведены в таблице 12.

Таблица 12 - Результаты крекинга кармальского битума с предварительным озонированием сырья

Номер экспер.	Условия крекинга	Выход, мас. %			Состав жидких продуктов, мас. %		
		Газ	Жидкие	Твердые	Масла	Смолы	Асфальтены
0	Исходный битум	0	100	0	70,3	24,5	5,2
1	350 °С, 60 мин	0,1	99,5	0,2	73,2	20,3	5,2
2	400 °С, 60 мин	0,3	98,8	0,7	76,4	16,2	5,3
3	450 °С, 60 мин	0,5	97,9	1,6	79,0	13,5	5,4
4	450 °С, 100 мин	0,8	97,3	1,9	81,9	10,0	5,4
5	450 °С, 120 мин	1,1	97,0	1,9	81,7	9,5	5,8

При проведении процесса термического крекинга кармальского битума с предварительным озонированием сырья наблюдается общая тенденция уменьшение образование кокса и газа (от 0,2%мас. до 1,9%мас. и от 0,1%мас. до 1,1%мас. соответственно) и увеличение концентрации масел в продукте крекинга (от 73,2%мас. до 81,7%мас.) по сравнению с термическим крекингом и термическим крекингом с использованием микросферической золы.

В условиях проведения процесса в течении 100 минут при температуре 450°С наблюдаются наиболее оптимальные показатели состава продукта (газ - 0,8%мас., кокс - 1,9%мас., масла - 81,9%мас., смолы - 10%мас., асфальтены - 5,4%мас.).

2.2 Исследование ашальчинского битума

В данном разделе было проведено исследование процесса термического крекинга с применением микросферической золы и предварительного озонирования, в качестве сырья использовали ашальчинский битум.

2.2.1 Термический крекинг

Первым этапом данного исследования было проведение классического термического крекинга при разных температурах и времени проведения процесса на лабораторной установке.

В таблице 13 приведены исходный компонентный состав и компонентный состав продуктов термического крекинга ашальчинского битума.

Таблица 13 - Результаты термического крекинга ашальчинского битума

Номер exper.	Условия крекинга	Выход, мас. %			Состав жидких продуктов, мас. %		
		Газ	Жидкие	Твердые	Масла	Смолы	Асфальтены
0	Исходный битум	0	100	0	67,6	26,2	6,2
1	350 °С, 60 мин	0,0	99,1	0,9	67,5	24,5	7,1
2	400 °С, 60 мин	0,0	98,9	1,1	69,3	23,0	6,6
3	450 °С, 60 мин	0,4	98,5	1,1	70,4	20,7	7,4
4	450 °С, 100 мин	1,0	97,2	1,8	70,2	19,7	7,3
5	450 °С, 120 мин	2,6	94,0	3,4	68,9	18,0	7,1

При проведении процесс термического крекинга ашальчинского битума, при условиях от 350°С до 450°С в течении 60 минут, наблюдается тенденция роста концентрации масел в продукте на 2,9%мас.. Но при увеличении времени контакта от 60 до 120 минут происходит уменьшение содержания масел на 1,5%мас..

Проведения процесса в течении 60 минут и температурах от 350°С до 450°С происходит незначительное образование газа (0,4%мас.) и кокса (1,1%мас.). Образование газообразных и твердых углеводородов в основном начинает происходить при проведении процесса в течении от 60 до 120 минут при температуре 450°С и изменяется на 2,4%мас. и 2,3%мас. соответственно.

Наиболее оптимальными, для проведения процесса термического крекинга ашальчинского битума, являются условия: время контакта 60 минут, температура 450°C. При данных условия наблюдается максимальный выход масел (70,4%мас.) и низкие значения концентраций газа (0,4%мас.) и кокса (1,1%мас.).

2.2.2 Термический крекинг с использованием микросферической золы

Вторым этапом является исследование влияния применения микросфер на процесс термического крекинга ашальчинского битума. В таблице 14 приведены результаты исследования данного процесса.

Таблица 14 - Результаты крекинга ашальчинского битума с микросферами

Номер экспер.	Условия крекинга	Выход, мас. %			Состав жидких продуктов, мас. %		
		Газ	Жидкие	Твердые	Масла	Смолы	Асфальтены
0	Исходный битум	0	100	0	67,6	26,2	6,2
1	350 °С, 60 мин	0,0	97,1	2,9	66,3	25,0	5,8
2	400 °С, 60 мин	0,1	97,2	2,7	71,1	18,7	7,4
3	450 °С, 60 мин	1,6	96,0	2,4	74,1	14,3	7,6
4	450 °С, 100 мин	1,7	95,2	3,1	74,8	14	6,4
5	450 °С, 120 мин	2,0	93,7	4,3	75,1	12,9	5,7

В условиях проведения процесса термического крекинга ашальчинского битума в течении 60 минут и при температуре 350°C происходит уменьшение содержания масел (66,3%масс.), смол (25%масс.) и асфальтенов (5,8%масс.), что обусловлено резким образованием твердых компонентов (2,9%масс.) при данных условиях проведения процесса. При дальнейшем исследовании мы видим, что при проведении процесса при температуре 400-450°C и увеличении времени контакта, наблюдается рост концентрации масел в продукте от 71,1%масс. до 75,1%масс., и снижение концентрации смол от 18,7%масс. до 12,9%масс..

2.2.3 Термический крекинг с предварительным озонированием сырья

На третьем этапе исследования проводилось изучение влияния предварительного озонирования сырья на процесс термического крекинга ашальчинского битума. Результаты исследования приведены в таблице 15.

Таблица 15 - Результаты крекинга ашальчинского битума с предварительным озонированием

Номер экспер.	Условия крекинга	Выход, мас. %			Состав жидких продуктов, мас. %		
		Газ	Жидкие	Твердые	Масла	Смолы	Асфальтены
0	Исходный битум	0	100	0	67,6	26,2	6,2
1	350 °С, 60 мин	0,0	99,4	0,6	62,1	29,2	8,1
2	400 °С, 60 мин	0,4	99,0	0,6	62,8	27,1	9,1
3	450 °С, 60 мин	0,6	98,8	0,6	69,1	22,2	7,5
4	450 °С, 100 мин	6,4	89,7	3,9	70,7	11,5	7,5
5	450 °С, 120 мин	9,6	85,8	4,6	68,7	9,6	7,5

По данным таблицы 15 наблюдаем, что процесса термического крекинга ашальчинского битума с предварительным озонированием при температуре 350-400°С и временем контакта 60 минут, наблюдается снижение концентрации масел (62,1-62,8%масс.) в продукте крекинга, за счет образования смол (29,2-27,1%масс.) и асфальтенов (8,1-9,1%масс.), а также частичного образования газа и кокса. В экспериментах (450°С, 100-120 минут) наблюдается высокое содержание масел (70,7-68,7%масс.), но при этом низкое содержание смол (11,5-7,5%масс.) и асфальтенов (9,6-7,5%масс.), что объясняется высоким содержанием газа и кокса в продуктах крекинга данных экспериментов.

В эксперименте (450°С, 60 минут) наблюдается высокое содержание масел (69,1%масс.), смол (22,2%масс.) и асфальтенов (7,5%масс.) при низком содержании газовых и твердых компонентов в продукте крекинга, данные

условия проведения процесса термического крекинга можно считать оптимальными для проведения процесса с использованием предварительного озонирования асфальчинского битума.

2.3 Обоснование агрегирования компонентов в формализованные группы

Термический крекинг тяжелого нефтяного сырья состоящего в основном из тяжелых компонентов и образования продукта с большим количеством как лёгких так и тяжёлых компонентов. Что создаёт большие затруднения для создания математической модели на раннем этапе моделирования.

Для упрощения начальных этапов математического моделирования процесса термического крекинга, было принято решения по созданию пяти формализованных групп, схожих по молекулярной массе и физико-химическим свойствам (газ:($<130^{\circ}\text{C}$), масла:($130-250^{\circ}\text{C}$), смолы:($250-350^{\circ}\text{C}$), асфальтены:($>350^{\circ}\text{C}$)).

В дальнейшем была составлена схема превращений выбранных псевдокомпонентов процесса термического крекинга тяжелого нефтяного сырья. Данная схема представлена на (рис.6).

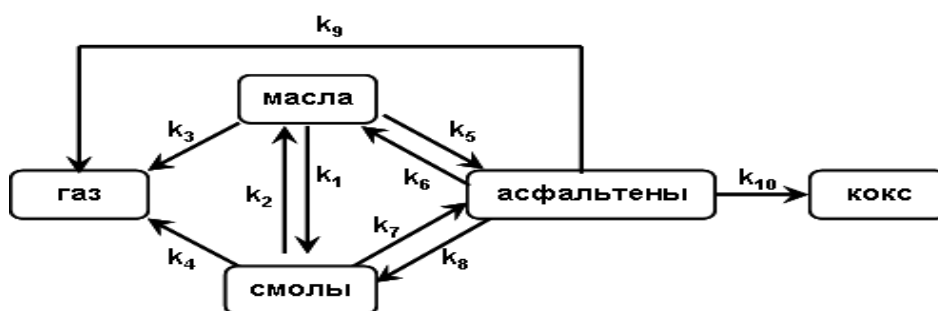


Рисунок 6 – Формализованный механизм (схема) термических превращений тяжелых компонентов нефти

2.4 Формирование кинетической модели термического крекинга и решение обратной задачи

В данном разделе представлена составленная кинетическая модель процесса термического крекинга, по формализованной схеме превращения (рис. 6).

При термоллизе тяжелой нефти протекают радикально-цепные реакции распада и поликонденсации. На основании литературных источников и анализа полученных экспериментальных данных механизм протекания процесса термоллиза можно представить в виде следующей кинетической модели:

$$\frac{dC_{газ}}{dt} = k_3 C_{масла} + k_4 C_{смола} + k_9 C_{асфальтены}$$

$$\frac{dC_{масла}}{dt} = -k_1 C_{масла} + k_2 C_{смола} - k_3 C_{масла} - k_5 C_{масла} + k_6 C_{асфальтены}$$

$$\frac{dC_{смола}}{dt} = k_1 C_{масла} - k_2 C_{смола} - k_4 C_{смола} - k_7 C_{смола} + k_8 C_{асфальтены}$$

$$\frac{dC_{асфальтены}}{dt} = k_5 C_{масла} - k_6 C_{асфальтены} + k_7 C_{смола} - k_8 C_{асфальтены} - k_9 C_{асфальтены} - k_{10} C_{асфальтены}$$

$$\frac{dC_{кокс}}{dt} = k_{10} C_{асфальтены}$$

В приведенной на рисунке 6 схеме маршруты k_2 , k_3 , k_4 , k_6 , k_8 и k_9 являются реакциями распада высокомолекулярных компонентов и образования соединений с меньшей молекулярной массой, а маршруты k_1 , k_5 , k_7 и k_{10} – реакции поликонденсации.

По данной кинетической модели и была написана программа расчета термического крекинга, по результатам которой будет производиться дальнейшее исследование.

Расчет значений энергии активации реакций, протекающих согласно предложенной схеме, осуществлялся из соотношения:

$$tg\alpha = E_{акт.} / R$$

,где $E_{акт.}$ – энергия активации химической реакции, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Па}\cdot\text{м}^3/\text{К}\cdot\text{моль}$; $tg\alpha$ –

отношение разности обратной температуры к разности $\ln(k_i)$.

2.5 Анализ результатов программы расчета процесса термического крекинга

В данном разделе были исследованы и проверены на адекватность кинетические параметры процесса термического крекинга полученные с использованием программы расчета разработанной в систем Delphi - Embarcadero (Приложение Б).

2.5.1 Анализ результатов расчета кинетических параметров кармального битума

Первым этапом является анализ кинетических параметров процесса классического термического крекинга кармального битума.

В таблице 16 приведены результаты прямого поиска констант скоростей химических реакций процесса.

Таблица 16 - Константы скоростей прямых и обратных химических реакций

Условия крекинга	350°C		400°C		450°C	
Константы скоростей, мин ⁻¹	k1	0,000796	k1	0,001036	k1	0,0013
	k2	0,000405	k2	3,01E-05	k2	0,00625
	k3	3,17E-05	k3	8,53E-05	k3	0,0002
	k4	4,33E-06	k4	3,01E-05	k4	0,00016
	k5	9,28E-05	k5	0,00014	k5	0,0002
	k6	0,000292	k6	0,001481	k6	0,006
	k7	0,000392	k7	0,000941	k7	0,002
	k8	0,000103	k8	0,000348	k8	0,001
	k9	7,80E-06	k9	3,07E-05	k9	0,0001
	k10	0,001334	k10	0,002422	k10	0,00405

По результатам прямого поиска констант скоростей были найдены энергии активации и предэкспоненциальные множители химических реакций. Данные расчета приведены в таблице 17.

Таблица 17 - Расчётные энергии активации и предэкспоненциальные множители химических реакций

Энергия активации, кДж/моль		Предэкспоненциальные множители, мин ⁻¹	
Ea1	18,4	k01	$2.76 * 10^{-2}$
Ea2	102,4	k02	$1.57 * 10^5$
Ea3	69,98	k03	19.27
Ea4	135,2	k04	$9.34 * 10^5$
Ea5	28,8	k05	$2.39 * 10^{-2}$
Ea6	113,2	k06	$9.05 * 10^5$
Ea7	61	k07	51.08
Ea8	85,3	k08	$1.46 * 10^3$
Ea9	95,5	k09	$7.98 * 10^2$
Ea10	41,6	k010	4.1

Используя расчётные энергии активации и предэкспоненциальные множители был составлен расчет процесса классического термического крекинга при разных условиях проведения процесса. В таблице 18 представлены расчетные и экспериментальные концентрации продуктов процесса термического крекинга и погрешность расчетных данных.

Таблица 18 - Результаты расчета процесса термического крекинга кармального битума

Условия крекинга		Выход продуктов, %мас.				
		Газ	Масла	Смолы	Асфальтены	Твердые
Исходный битум		0,00	70,30	24,50	5,20	0,00
350 °С, 60 мин	эксп., %мас.	0,10	65,90	28,00	5,60	0,40
	расч., %мас.	0,14	66,71	27,14	5,60	0,41
	абс. погреш., %мас.	0,04	0,81	0,86	0,00	0,01
400 °С, 60 мин	эксп., %мас.	0,40	68,10	25,80	5,10	0,50

400 °С, 60 мин	расч., %мас.	0,40	67,10	26,00	5,76	0,74
	абс. погреш., %мас.	0,00	1,00	0,20	0,66	0,24
450 °С, 60 мин	эксп., %мас.	0,60	66,20	27,40	4,80	1,00
	расч., %мас.	1,10	71,90	20,50	5,30	1,20
	абс. погреш., %мас.	0,50	5,70	6,90	0,50	0,20
450 °С, 80 мин	эксп., %мас.	0,90	68,60	23,70	5,40	1,40
	расч., %мас.	1,40	72,40	19,20	5,40	1,60
	абс. погреш., %мас.	0,50	3,80	4,50	0,00	0,20
450 °С, 100 мин	эксп., %мас.	1,80	72,90	17,90	5,40	2,00
	расч., %мас.	1,80	72,90	17,90	5,40	2,00
	абс. погреш., %мас.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Средняя погрешность, %мас.		0,21	2,26	2,49	0,23	0,13

По данным таблицы 18 мы видим, что данная программа расчета с хорошей точностью рассчитывает процесс термического крекинга при изменении температуры процесса, погрешность результатов расчета при этом не превышают допустимых норм (от 0%мас. до 1,0%мас.). Но при изменении концентрации продуктов по времени проведения процесса, мы видим, что значения расчетных данных имеют более высокие отклонения от экспериментальных (погрешность до 6,9%мас.). Данные погрешности объясняются большой условностью используемой кинетической модели.

По средним погрешностям данного расчета видно, что наиболее точный результат наблюдается по изменению концентрации кокса (0,13%мас.), наибольшее отклонение наблюдается по изменению концентрации смол в продукте крекинга (2,49%мас.).

На втором этапе данного исследования будут проанализированы полученные кинетические параметры процесса термического крекинга

кармальского битума с использованием микросфер. В таблице 19 представлены результаты расчета констант скоростей химических реакций подобранных методом прямого поиска.

Таблица 19 - Константы скорости химических реакций процесса термического крекинга кармальского битума с использованием микросфер

Условия крекинга	350°C		400°C		450°C	
Константы скоростей, мин ⁻¹	k1	0,000310	k1	0,000647	k1	0,00122
	k2	0,002781	k2	0,004580	k2	0,00705
	k3	0,000022	k3	0,000066	k3	0,00017
	k4	0,000003	k4	0,000010	k4	0,00003
	k5	0,000069	k5	0,000101	k5	0,00014
	k6	0,000862	k6	0,002551	k6	0,0065
	k7	0,000182	k7	0,000656	k7	0,00198
	k8	0,000650	k8	0,000416	k8	0,001
	k9	0,000032	k9	0,000059	k9	0,0001
	k10	0,003082	k10	0,003663	k10	0,00425

По данным таблицы 19 были найдены энергии активации и предэкспоненциальные множители процесса термического крекинга с использованием микросфер, представленные в таблице 20.

Таблица 20 - Расчётные энергии активации и предэкспоненциальные множители химических реакций

Энергия активации, кДж/моль		Предэкспоненциальные множители, мин ⁻¹	
Ea1	51,3	k01	6,2
Ea2	34,8	k02	2,3
Ea3	76,9	k03	61,3
Ea4	88,0	k04	68,6
Ea5	26,3	k05	$1,1 * 10^{-2}$
Ea6	75,7	k06	$1,9 * 10^3$
Ea7	89,4	k07	$5,7 * 10^3$
Ea8	70,9	k08	$5,7 * 10^2$
Ea9	42,1	k09	0,1
Ea10	12,0	k010	$3,1 * 10^{-2}$

В дальнейшем с использование данных из таблицы 20 был составлен метод расчета процесса термического крекинга кармального битума с использованием микросфер. В таблице 21 представлены результаты расчета изменения концентраций продуктов крекинга кармального битума в зависимости от изменений условий проведения процесса.

Таблица 21 - Результаты комплексного расчета процесса термического крекинга кармального битума с использованием микросфер

Условия крекинга		Выход продуктов, %мас.				
		Газ	Масла	Смолы	Асфальтены	Твердые
Исходный битум		0,00	70,30	24,50	5,20	0,00
350 °С, 60 мин	эксп., %мас.	0,10	72,50	21,20	3,70	2,50
	расч., %мас.	0,11	72,77	21,71	4,46	0,96
	абс. погреш., %мас.	0,01	0,27	0,51	0,76	1,54
400 °С, 60 мин	эксп., %мас.	0,20	74,50	18,20	4,80	2,30
	расч., %мас.	0,31	73,68	20,42	4,46	1,13
	абс. погреш., %мас.	0,11	0,82	2,22	0,34	1,17
450 °С, 60 мин	эксп., %мас.	1,00	75,20	16,80	5,10	1,90
	расч., %мас.	0,77	74,05	19,03	4,86	1,29
	абс. погреш., %мас.	0,23	1,15	2,23	0,24	0,61

450 °С, 100 МИН	ЭКСП., %мас.	1,40	76,30	15,00	5,10	2,20
	расч., %мас.	1,26	76,44	15,56	4,64	2,11
	абс. погреш., %мас.	0,14	0,14	0,56	0,46	0,09
450 °С, 120 МИН	ЭКСП., %мас.	1,50	77,60	13,90	4,50	2,50
	расч., %мас.	1,50	77,59	13,87	4,54	2,50
	абс. погреш., %мас.	0,00	0,01	0,03	0,04	0,00
Средняя погрешность, %мас.		0,10	0,48	1,11	0,37	0,68

В данном расчёте наибольшую погрешность даёт результат изменения концентрации смол в продукте при проведении процесса термического крекинга кармального битума в присутствии микросфер в течении 60 минут и температуре 450°С (2,23%мас.). В среднем по расчету погрешность изменения концентрации смолистых углеводов составляет 1,11%мас., минимальную погрешность имеет расчет изменения концентрации газов (0,1%мас.). Так же имеются трудности в расчете концентраций твердых продуктов крекинга, погрешность составляет 0,68%мас.. По анализу полученных данных можно сделать вывод, что режим расчета термического крекинга кармального битума с использованием микросферической золы является адекватным и может быть использован в дальнейшем исследовании данного битума.

В третьем этапе исследования было произведено моделирование процесса термического крекинга кармального битума с предварительным

озонированием сырья и анализом полученных результатов. В таблице 22 приведены константы скоростей химических реакций в процессе термического крекинга кармального битума с предварительным озонированием сырья, полученные с применением метода прямого поиска.

Таблица 22 - Константы скоростей химических реакций процесса термического крекинга с предварительным озонированием сырья

Условия крекинга	350°C		400°C		450°C	
Константы скоростей, мин ⁻¹	k1	0,000053	k1	0,000079	k1	0,000113
	k2	0,003053	k2	0,005106	k2	0,007953
	k3	0,000020	k3	0,000052	k3	0,000114
	k4	0,000009	k4	0,000022	k4	0,000048
	k5	0,000006	k5	0,000022	k5	0,000063
	k6	0,000993	k6	0,003422	k6	0,009933
	k7	0,000573	k7	0,001934	k7	0,005513
	k8	0,000987	k8	0,003399	k8	0,009867
	k9	0,000010	k9	0,000034	k9	0,0001
	k10	0,000653	k10	0,001836	k10	0,004476

По данным таблицы 22 провели расчет энергий активации и предэкспоненциальных множителей химических реакций процесса крекинга.

В таблице 23 приведены результаты расчета данные.

Таблица 23 - Энергии активации и предэкспоненциальные множители химических реакций

Энергия активации, Дж/моль		Предэкспоненциальные множители, мин ⁻¹	
Ea1	28,5	k01	$1,3 \cdot 10^{-2}$
Ea2	35,9	k02	3,1
Ea3	64,5	k03	5,2
Ea4	62,7	k04	1,6
Ea5	86,2	k05	$1,1 \cdot 10^2$
Ea6	86,2	k06	$1,7 \cdot 10^4$
Ea7	84,8	k07	$7,3 \cdot 10^3$
Ea8	86,2	k08	$1,7 \cdot 10^4$
Ea9	86,2	k09	$1,7 \cdot 10^2$
Ea10	72,1	k010	$7,2 \cdot 10^2$

В дальнейшем исходя из данных таблицы 23 был составлен метод расчета процесса термического крекинга кармального битума с предварительным озонированием сырья. В таблице 24 представлены результаты расчета изменения концентраций продуктов крекинга кармального битума в зависимости от изменений условий проведения процесса.

Таблица 24 - Результаты комплексного расчета процесса термического крекинга кармального битума с предварительным озонированием сырья

Условия крекинга		Выход продуктов, %мас.				
		Газ	Масла	Смолы	Асфальтены	Твердые
Исходный битум		0,0	70,3	24,5	5,2	0,0
350 °С, 60 мин	эксп., %мас.	0,10	73,20	20,30	5,20	0,20
	расч., %мас.	0,10	74,13	20,37	5,20	0,20
	абс. погреш., %мас.	0,00	0,93	0,07	0,00	0,00
400 °С, 60 мин	эксп., %мас.	0,30	76,40	16,20	5,30	0,70
	расч., %мас.	0,25	76,04	17,87	5,27	0,56
	абс. погреш., %мас.	0,05	0,36	1,67	0,03	0,14
450 °С, 60 мин	эксп., %мас.	0,50	79,00	13,50	5,40	1,60
	расч., %мас.	0,54	77,53	15,12	5,52	1,29
	абс. погреш., %мас.	0,04	1,47	1,62	0,12	0,31

450 °С, 100 мин	эксп., %мас.	0,80	81,90	10,00	5,40	1,90
	расч., %мас.	0,86	81,78	9,61	5,70	2,05
	абс. погреш., %мас.	0,06	0,12	0,39	0,30	0,15
450 °С, 120 мин	эксп., %мас.	1,10	81,70	9,50	5,80	1,90
	расч., %мас.	1,00	83,75	7,05	5,79	2,40
	абс. погреш., %мас.	0,10	2,05	2,45	0,01	0,50
Средняя погрешность, %мас.		0,05	0,98	1,24	0,09	0,22

В данном расчёте наибольшую погрешность даёт результат изменения концентрации смол при проведении термического крекинга кармальского битума с предварительным озонированием в течении 120 минут и температурой 450°С (2,45%мас.). В среднем по расчету погрешность изменения концентрации смолистых углеводородов составляет 1,24%мас.. Минимальную погрешность имеет расчет изменения концентрации газа, всего 0,05%мас.. Так же имеются трудности в расчете концентраций масел, погрешность составляет 0,98%мас..

По результату данного исследования можно сказать, что режим расчета термического крекинга кармальского битума с предварительным озонированием является адекватным и может быть использован в дальнейшем исследовании данного битума.

2.5.2 Анализ результатов расчета кинетических параметров ашальчинского битума

Первым этапом является анализ кинетических параметров процесса термического крекинга ашальчинского битума.

В таблице 25 приведены результаты прямого поиска констант скоростей химических реакций процесса.

Таблица 25 - Константы скорости прямых и обратных химических реакций

Условия крекинга	350°C		400°C		450°C	
Константы скоростей, мин ⁻¹	k1	0,000796	k1	0,001036	k1	0,0013
	k2	0,000405	k2	0,000031	k2	0,00625
	k3	0,000032	k3	0,000085	k3	0,0002
	k4	0,000004	k4	0,000031	k4	0,00016
	k5	0,000093	k5	0,000140	k5	0,0002
	k6	0,000292	k6	0,001481	k6	0,006
	k7	0,000392	k7	0,000941	k7	0,002
	k8	0,000103	k8	0,000348	k8	0,001
	k9	0,000008	k9	0,000031	k9	0,0001
	k10	0,001334	k10	0,002422	k10	0,00405

По результатам прямого поиска констант скоростей были найдены энергии активации и предэкспоненциальные множители химических реакций. Данные расчета приведены в таблице 26.

Таблица 26 - Расчётные энергии активации и предэкспоненциальные множители химических реакций

Энергия активации, кДж/моль		Предэкспоненциальные множители, мин ⁻¹	
Ea1	18,4	k01	$2,8 * 10^{-2}$
Ea2	102,4	k02	$1,6 * 10^5$
Ea3	69,0	k03	19,3
Ea4	135,2	k04	$9,3 * 10^5$
Ea5	28,8	k05	$2,3 * 10^{-2}$

Ea6	113,2	k06	$9,1 * 10^5$
Ea7	61,0	k07	51,1
Ea8	85,3	k08	$1,5 * 10^3$
Ea9	95,5	k09	$8,0 * 10^2$
Ea10	41,6	k010	4,1

Используя полученные энергии активации и предэкспоненциальные множители был составлен расчет процесса классического термического крекинга при разных условиях проведения процесса. В таблице 27 представлены расчетные и экспериментальные концентрации продуктов процесса термического крекинга.

Таблица 27 - Результаты расчета процесса термического крекинга ашальчинского битума

Условия крекинга		Выход продуктов, %мас.				
		Газ	Масла	Смолы	Асфальтены	Твердые
Исходный битум		0,0	67,6	26,2	6,2	0,0
350 °С, 60 мин	эксп., %мас.	0	67,5	24,5	7,1	0,9
	расч., %мас.	0,04	67,55	25,35	6,62	0,45
	абс. погреш., %мас.	0,04	0,05	0,85	0,48	0,45
400 °С, 60 мин	эксп., %мас.	0	69,3	23	6,6	1,1
	расч., %мас.	0,18	68,06	24,08	6,88	0,80
	абс. погреш., %мас.	0,18	1,24	1,08	0,28	0,30

450 °С, 60 мин	эксп., %мас.	0,4	70,4	20,7	7,4	1,1
	расч., %мас.	0,78	69,28	21,66	6,98	1,31
	абс. погреш., %мас.	0,38	1,12	0,96	0,42	0,21
450 °С, 100 мин	эксп., %мас.	1	70,2	19,7	7,3	1,8
	расч., %мас.	1,28	70,36	18,71	7,48	2,16
	абс. погреш., %мас.	0,28	0,16	0,99	0,18	0,36
450 °С, 120 мин	эксп., %мас.	2,6	68,9	18	7,1	3,4
	расч., %мас.	1,53	70,90	17,26	7,73	2,58
	абс. погреш., %мас.	1,07	2,00	0,74	0,63	0,82
Средняя погрешность, %мас.		0,39	0,92	0,92	0,40	0,43

По расчётным данным максимальная погрешность наблюдается в эксперименте проведения термического крекинга ашальчинского битума в течении 120 минут при температуре 450°С и составляет 2%мас.. Минимальная погрешность наблюдается в расчете газообразных углеводородов при температуре проведения процесса 350°С (0,04%мас.).

По средним погрешностям данного расчета видно, что наиболее точные расчёты наблюдается по изменению концентраций газа (0,39%мас.) и асфальтенов (0,4%мас.). Менее точными оказались расчеты изменения

концентраций масляных (0,92%мас.) и смолистых (0,92%мас.) фракций в продукте крекинга.

На втором этапе данного исследования будут проанализированы полученные кинетические параметры процесса термического крекинга ашальчинского битума с использованием микросфер. В таблице 28 представлены результаты расчета констант скоростей химических реакций подобранных методом прямого поиска.

Таблица 28 - Константы скорости химических реакций процесса термического крекинга ашальчинского битума с использованием микросфер

Условия крекинга	350°C		400°C		450°C	
Константы скоростей, мин ⁻¹	k1	0,000310	k1	0,000647	k1	0,00122
	k2	0,002781	k2	0,004580	k2	0,00705
	k3	0,000022	k3	0,000066	k3	0,00017
	k4	0,000003	k4	0,000010	k4	0,00003
	k5	0,000069	k5	0,000101	k5	0,00014
	k6	0,000862	k6	0,002551	k6	0,0065
	k7	0,000182	k7	0,000656	k7	0,00198
	k8	0,000650	k8	0,000416	k8	0,001
	k9	0,000032	k9	0,000059	k9	0,0001
	k10	0,003082	k10	0,003663	k10	0,00425

По данным таблицы 28 были найдены энергии активации и предэкспоненциальные множители процесса термического крекинга ашальчинского битума с использованием микросферической золы, представленные в таблице 29.

Таблица 29 - Расчётные энергии активации и предэкспоненциальные множители химических реакций

Энергия активации, кДж/моль		предэкспоненциальные множители, мин ⁻¹	
Ea1	51,3	k01	6,2
Ea2	34,8	k02	2,3
Ea3	76,9	k03	61,3
Ea4	88,0	k04	68,6

Ea5	26,3	k05	$1,1 * 10^{-2}$
Ea6	75,7	k06	$1,9 * 10^3$
Ea7	89,4	k07	$5,7 * 10^3$
Ea8	70,9	k08	$5,7 * 10^2$
Ea9	42,1	k09	0,1
Ea10	12,0	k010	$3,1 * 10^{-2}$

В дальнейшем исходя из данных таблицы 29 был составлен методика расчета процесса термического крекинга ашальчинского битума с использованием микросфер. В таблице 30 представлены результаты расчета изменения концентраций продуктов крекинга ашальчинского битума в зависимости от изменений условий проведения процесса.

Таблица 30 - Результаты комплексного расчета процесса термического крекинга ашальчинского битума с использованием микросфер

Условия крекинга		Выход продуктов, %мас.				
		Газ	Масла	Смолы	Асфальтены	Твердые
Исходный битум		0,0	67,6	26,2	6,2	0,0
350 °С, 60 мин	эксп., %мас.	0	66,3	25	5,8	2,9
	расч., %мас.	0,06	67,65	25,62	5,93	0,74
	абс. погреш., %мас.	0,06	1,35	0,62	0,13	2,16
400 °С, 60 мин	эксп., %мас.	0,1	71,1	18,7	7,4	2,7
	расч., %мас.	0,27	68,48	24,00	5,93	1,32

400 °С, 60 мин	абс. погреш., %мас.	0,17	2,62	5,30	1,47	1,38
450 °С, 60 мин	эксп., %мас.	1,6	74,1	14,3	7,6	2,4
	расч., %мас.	1,06	71,24	19,31	6,23	2,16
	абс. погреш., %мас.	0,54	2,86	5,01	1,37	0,24
450 °С, 100 мин	эксп., %мас.	1,7	74,8	14	6,4	3,1
	расч., %мас.	1,75	73,60	14,86	6,25	3,55
	абс. погреш., %мас.	0,05	1,20	0,86	0,15	0,45
450 °С, 120 мин	эксп., %мас.	2	75,1	12,9	5,7	4,3
	расч., %мас.	2,08	74,75	12,66	6,26	4,24
	абс. погреш., %мас.	0,08	0,35	0,24	0,56	0,06
Средняя погрешность, %мас.		0,18	1,68	2,40	0,74	0,86

В данном расчёте наибольшую погрешность наблюдается в результате изменения концентрации смолистых продуктов термического крекинга ашальчинского битума с использованием микросферической золы при

температуре 400°C (5,3% мас.). В среднем по расчету погрешность изменения концентрации смолистых углеводородов составляет 2,4% мас., минимальную погрешность имеет расчет изменения концентрации газа, всего 0,18% мас..

Проанализировав результаты исследования термического крекинга ашальчинского битума с использованием микросферической золы можно судить о адекватности данной модели и возможности дальнейшего применения в исследованиях данного битума.

На третьем этапе исследования было произведено моделирование процесса термического крекинга ашальчинского битума с предварительным озонированием сырья. В таблице 31 приведены константы скоростей химических реакций данного процесса, полученные с применением метода прямого поиска.

Таблица 31 - Константы скоростей химических реакций процесса термического с предварительным озонированием сырья

Условия крекинга	350°C		400°C		450°C	
Константы скоростей, мин ⁻¹	k1	0,000053	k1	0,000079	k1	0,000113
	k2	0,003053	k2	0,005106	k2	0,007953
	k3	0,000020	k3	0,000052	k3	0,000114
	k4	0,000009	k4	0,000022	k4	0,000048
	k5	0,000006	k5	0,000022	k5	6,33E-05
	k6	0,000993	k6	0,003422	k6	0,009933
	k7	0,000573	k7	0,001934	k7	0,005513
	k8	0,000987	k8	0,003399	k8	0,009867
	k9	0,000010	k9	0,000034	k9	0,0001
	k10	0,000653	k10	0,001836	k10	0,004476

По данным таблицы 31 провели расчет энергий активации и предэкспоненциальных множителей химический реакций процесса крекинга. В таблице 32 приведены результаты расчёта.

Таблица 32 - Энергии активации и предэкспоненциальные множители химических реакций

Энергия активации, кДж/моль		Предэкспоненциальные множители, мин ⁻¹	
Еа1	28,5	k01	$1,3 * 10^{-2}$
Еа2	35,9	k02	3,1
Еа3	64,5	k03	5,2
Еа4	62,7	k04	1,6
Еа5	86,2	k05	$1,1 * 10^2$
Еа6	86,2	k06	$1,7 * 10^4$
Еа7	84,8	k07	$7,3 * 10^3$
Еа8	86,2	k08	$1,7 * 10^4$
Еа9	86,2	k09	$1,7 * 10^2$
Еа10	72,1	k010	$7,2 * 10^2$

В дальнейшем исходя из данных таблицы 32 была составлена методика расчета процесса термического крекинга ашальчинского битума с предварительным озонированием сырья. В таблице 33 представлены результаты расчета изменения концентраций продуктов крекинга в зависимости от изменений условий проведения процесса.

Таблица 33 - Результаты комплексного расчета процесса термического крекинга ашальчинского битума с предварительным озонированием сырья

Условия крекинга		Выход продуктов, %мас.				
		Газ	Масла	Смолы	Асфальтены	Твердые
Исходный битум		0,0	67,6	26,2	6,2	0,0
350 °С, 60 мин	эксп., %мас.	0	62,1	29,2	8,1	0,6
	расч., %мас.	0,06	64,23	27,61	7,50	0,60
	абс. погреш., %мас.	0,06	2,13	1,59	0,60	0,00
400 °С, 60 мин	эксп., %мас.	0,4	62,8	27,1	9,1	0,6
	расч., %мас.	0,51	64,36	26,56	7,33	1,25

400 °С, 60 мин	абс. погреш., %мас.	0,11	1,56	0,54	1,77	0,65
450 °С, 60 мин	эксп., %мас.	5,03	69,1	22,2	7,5	0,6
	расч., %мас.	5,03	68,03	18,04	6,65	2,24
	абс. погреш., %мас.	0,00	1,07	4,16	0,85	1,64
450 °С, 100 мин	эксп., %мас.	6,4	70,7	11,5	7,5	3,9
	расч., %мас.	8,07	68,30	13,11	6,92	3,60
	абс. погреш., %мас.	1,67	2,40	1,61	0,58	0,30
450 °С, 120 мин	эксп., %мас.	9,6	68,7	9,6	7,5	4,6
	расч., %мас.	9,50	68,42	10,78	7,05	4,24
	абс. погреш., %мас.	0,10	0,28	1,18	0,45	0,36
Средняя погрешность, %мас.		0,39	1,49	1,82	0,85	0,59

Наибольшая погрешность расчета процесса термического крекинга ашальчинского битума с предварительным озонированием наблюдается в изменении концентрации смол при температуре 450°С и времени контакта 60 минут (4,16%мас.). В среднем по расчету погрешность изменения концентрации смолистых углеводородов составляет 1,82%мас.,

минимальную погрешность имеет расчет изменения концентрации газа, всего 0,39% мас.. Так же имеются трудности в расчете концентраций масел.

3 Раздел "Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение"

3.1 Предпроектный анализ

3.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Целевым рынком результатов разработки математической модели процесса термического крекинга являются нефтеперерабатывающие предприятия, в основном с глубокой переработкой нефти. Проведем сегментирование рынка по приведенным ниже признакам и составим карту сегментирования:

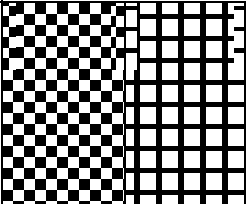
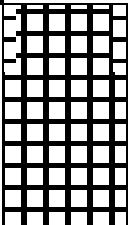
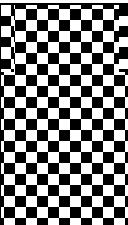
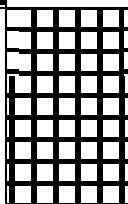
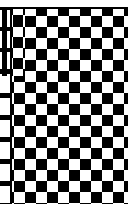
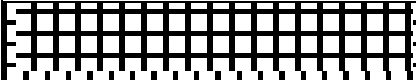
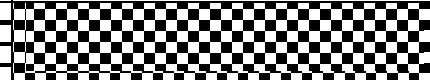

Размер завода	Глубина переработки нефти, %			
	60-70%	70-80%	80-90%	Выше 90%
Маленький завод				
Средний завод				
Крупный завод				

Рисунок 30- Карта сегментирования рынка переработки нефти

ОАО НК «Роснефть»	ОАО «Газпромнефть»	ОАО «Сургутнефтегаз»
		

Учитывая, что термический крекинг используется в основном на заводах с глубиной переработки от 80%, то на начальном этапе необходимо ориентироваться на крупные нефтеперерабатывающие заводы.

Однако в связи с принятым планом по модернизации нефтеперерабатывающей отрасли и доведения глубины переработки в среднем до 85% к 2020 году, следует учесть дальнейшее расширение сегмента на мелкие и средние нефтеперерабатывающие заводы.

3.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Разработка математической модели процесса термического крекинга на данный момент является не самым актуальным направлением в математическом моделировании нефтеперерабатывающих процессов, однако и в данном направлении есть свои конкуренты. Разработкой данной модели занимаются такие организации как Институт Химии Нефти СО РАН и ТомскНИПИнефть.

Проведем детальный анализ конкурирующих разработок, анализируя конкурентные технические решения с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения. Данный анализ проведен с помощью оценочной карты, которая приведена в таблице 34. Для этого отобраны три конкурентные разработки.

Позиция конкурентов оценивается по каждому показателю экспертным путем по пятибалльной шкале, где 1 – наиболее слабая позиция, а 5 – наиболее сильная. Вес показателей, определяемые экспертным путем, в сумме должны составлять 1.

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле [19]:

$$K = \sum V_i B_i, \quad (13)$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

V_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – балл i -го показателя.

Таблица 34 - Оценочная карта для сравнения конкурентных технических разработок

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		НИПИ	Инст. нефти	Собств. разраб.	НИПИ	Инст. нефти	Собств. разраб.
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
Точность составленной кинетической модели	0,2	3	4	4	0,6	0,8	0,8
Возможности расчетов кинетических параметров	0,16	3	4	5	0,48	0,64	0,8
Точность результатов	0,16	4	5	4	0,64	0,8	0,64
Удобство интерфейса	0,1	3	3	5	0,3	0,3	0,5
Экономические критерии оценки эффективности							
Конкурентоспособность продукта	0,1	3	4	4	0,3	0,4	0,4
Затраты на разработку	0,1	3	4	5	0,3	0,4	0,5
Перспективность исследования	0,18	4	4	4	0,72	0,72	0,72
Итого	1				3,34	4,06	4,36

Из данной таблицы можно сделать вывод о том, что данная разработка является конкурентоспособной, высокие точность и возможности расчета при сравнительно небольших затратах, гарантируют спрос на данную программу. Кроме того, вовлекая в процесс оптимизации промышленной установки термического крекинга данную разработку, возможно увеличение выхода и качества целевого продукта.

3.1.3 SWOT-анализ

Проведем комплексный анализ научно-исследовательского проекта с целью исследования внешней и внутренней среды. Описание сильных и слабых сторон проекта, а также выявленные возможности и угрозы для реализации разработки математической модели термического крекинга, которые проявились или могут появиться в его внешней среде, приведены в таблице 35.

Таблица 35 - Комплексная оценка возможностей и угроз с учетом сильных и слабых сторон

	<p>Сильные стороны:</p> <p>С1. Точность результатов расчета</p> <p>С2. Дешевизна разработки</p> <p>С3. Простота интерфейса</p> <p>С4. Квалифицированный персонал, участвующий в разработке модели</p> <p>С5. Возможности расчетов кинетических параметров процесса</p> <p>С6. Богатый научный потенциал</p>	<p>Слабые стороны:</p> <p>Сл1. Отсутствие более точного химического анализа сырья и продуктов крекинга</p> <p>Сл2. Упрощенная кинетическая модель</p> <p>Сл3. Возможности расчетов модели в широком интервале температур</p> <p>Сл4. Проверка модели на малом количестве экспериментальных данных</p>
<p>Возможности:</p> <p>В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ</p> <p>В2. Использование инновационной инфраструктуры Института Химии Нефти СО РАН</p> <p>В3. Перспективы увеличения глубины переработки нефти</p> <p>В4. Возможность оптимизации и мониторинга процесса</p> <p>В5. Улучшение качества переработки</p>	<p>Разработка математической модели процесса термического крекинга с целью получения готового продукта с конкурентными преимуществами с оптимальной себестоимостью, высоким качеством и инжиниринговой услугой</p>	<p>1. Проведение более точного химического анализа сырья и продуктов крекинга</p> <p>2. Более глубокое рассмотрение кинетической модели</p> <p>3. Написание более точного расчета модели термического крекинга</p> <p>4. Испытание модели на большем количестве экспериментальных данных</p>

<p>Угрозы:</p> <p>У1. Проблемы с финансированием разработки</p> <p>У2. Разработка более инновационного метода глубокой переработки нефти</p> <p>У3. Развитие разработок конкурентов</p>	<p>1.Продвижение программы с целью увеличения финансирования</p> <p>2.Дальнейшее развитие и усовершенствование данной разработки</p> <p>3.Создание конкурентных преимуществ</p>	<p>1.Повышение квалификации кадров у потенциальных потребителей</p> <p>2.Приобретения необходимого оборудования для проведения более точного исследования кинетики процесса</p> <p>3. Продвижение программы с целью увеличения финансирования</p> <p>6.Создание конкурентных преимуществ готового продукта</p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

3.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации

На любой стадии жизненного цикла научной разработки полезно оценивать степень ее готовности к коммерциализации и уровень собственных знаний для ее проведения. В таблице 36 отразим показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта.

При проведении анализа по таблице по каждому показателю ставится оценка по пятибалльной шкале. Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) определяется по формуле [19]:

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i, \quad (14)$$

где $B_{\text{сум}}$ – суммарное количество баллов по каждому направлению;

B_i – балл по i -му показателю.

Таблица 36- Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
Определен имеющийся научно-технический задел	5	4
Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	4	3
Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	5	5
Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	5	5
Определены авторы и осуществлена охрана их прав	3	3
Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	4	4
Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	4	4
Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	3	3
Определены пути продвижения научной разработки на рынок	4	4
Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	4	4
Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	3	3
Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	4	4
Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	5	4
Имеется команда для коммерциализации научной разработки	5	5
Проработан механизм реализации научного проекта	5	5
ИТОГО БАЛЛОВ	63	60

Значение $B_{\text{сум}}$ позволяет говорить о мере готовности научной разработки и ее разработчика к коммерциализации. Так как в данном случае,

значение $B_{\text{сум}}$ получилось от 75 до 60, то такая разработка считается перспективной, а знания разработчика достаточными для успешной ее коммерциализации.

Успешное развитие разработки математической модели процесса термического крекинга сильно повлияет на развитие нефтеперерабатывающего комплекса. Они располагают мощной базой технологий, высококвалифицированными кадрами и богатым научным потенциалом. Однако каждой из компаний необходимо вкладывать значительные ресурсы в разработку математического моделирования, также не обойтись без участия государства в финансировании данной разработки.

3.1.5 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

На основании анализа методов коммерциализации проекта, а также с учётом степени готовности разработки, для успешного продвижения компьютерной моделирующей системы процесса термического крекинга наиболее эффективным методом является инжиниринг, так как уже на данной стадии имеются предприятия – партнёры, заинтересованные в разработке и внедрении данного проекта. На данной стадии проводится работа по повышению эффективности работы лабораторной установки термического крекинга нефтяного битума одного из крупнейших научных институтов.

3.2 Инициация проекта

В рамках процессов инициации определяются изначальные цели и содержание и фиксируются изначальные финансовые ресурсы. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта, которые будут взаимодействовать и влиять на общий результат научного проекта. Данная информация закрепляется в Уставе проекта.

Устав проекта документирует бизнес-потребности, текущее понимание потребностей заказчика проекта, а также новый продукт, услугу или результат, который планируется создать.

Устав научного проекта имеет следующую структуру:

- **Цели и результат проекта.** В данном разделе приведем информацию о заинтересованных сторонах проекта, иерархии целей проекта и критериях достижения целей. Информацию по заинтересованным сторонам проекта представим в таблице 37.

Таблица 37 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Научный институт	Разработка адекватной математической модели
Научный руководитель	Научные открытия

В таблице 38 представим информацию о иерархии целей проекта и критериях достижения целей.

Таблица 38 - Цели и результат проекта

Цели проекта:	Разработка математической модели процесса термического крекинга
Ожидаемые результаты проекта:	Разработка адекватной модели
Требования к результату проекта:	Требование:
	Адекватность результатов расчета
	Возможность варьировать технологические параметры
	Возможность проводить расчёт на широком интервале температур
	Экономичность разработки

- **Организационная структура проекта.** На данном этапе работы решаются следующие вопросы: кто будет входить в рабочую группу данного проекта, определить роль каждого участника в данном проекте, а также

прописать функции, выполняемые каждым из участников и их трудозатраты в проекте. Эту информацию представим в табличной форме (таблица 39).

Таблица 39 - Рабочая группа проекта

ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудо- затраты, час.
Кривцова Н.И., НИ ТПУ, доцент	Руководитель магистерской диссертации от НИ ТПУ	Координирует деятельность магистранта	96
Креницына З.В., НИ ТПУ, доцент	Эксперт проекта	Координирует деятельность магистранта при выполнении раздела финансовый менеджмент	12
Чулков Н.А., НИ ТПУ, Доцент, начальник центра “Безопасность образовательного учреждения”	Эксперт проекта	Координирует деятельность магистранта при выполнении раздела социальная ответственность	12
	Эксперт проекта	Координирует деятельность магистранта при выполнении раздела на иностранном языке	10
Арестов А.О., НИ ТПУ”, студент	Магистрант	Выполняет работы по проекту	1200
ИТОГО:			1330

- **Ограничения и допущения проекта**

Ограничения проекта – это все факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта, а так же «границы проекта» - параметры проекта или его продукта, которые не будут реализованны в рамках данного проекта. Ограничения проекта отображены в таблице 40.

Таблица 40 - Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
3.1. Бюджет проекта	159953 руб.
3.1.1. Источник финансирования	НИ "ТПУ"
3.2. Сроки проекта:	01.09.16-31.05.16
3.2.1. Дата утверждения плана исследования	10.09.16
3.2.2. Дата завершения проекта	31.05.16

3.3 Планирование научно-исследовательских работ

3.3.1 План проекта

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный график проекта. Линейный график представляется в виде таблицы 41.

Таблица 41 - Календарный план проекта

Код работы	Название	Длит-ть, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников
1	Составление и утверждение задания	5	12.02.2016	16.02.2016	Кривцова Н.И.
2	Подбор и изучение теоретических материалов, соответствующих теме задания	8	17.02.2016	24.02.2016	Арестов А.О.
	Выбор направления исследований	5	25.02.2016	29.02.2016	Кривцова Н.И. Арестов А.О.
	Календарное планирование работ по теме	2	1.03.2016	02.03.2016	Кривцова Н.И. Арестов А.О.
3	Изучение литературы и составление формализованной схемы превращения	6	03.03.2016	08.03.2016	Арестов А.О.
	Разработка математической модели	33	09.03.2016	10.04.2016	Арестов А.О.
	Расчет на разработанной модели	14	11.04.2016	24.04.2016	Арестов А.О.

Продолжение таблицы 41

	Сопоставление результатов экспериментов с результатами расчета	5	25.04.2016	29.04.2016	Арестов А.О.
4	Оценка эффективности полученных результатов	5	30.05.2016	04.05.2016	Кривцова Н.И. Арестов А.О.
	Анализ результатов	11	05.05.2016	15.05.2016	Кривцова Н.И. Арестов А.О.
	Оформление дипломной работы	16	16.05.2016	31.05.2016	Кривцова Н.И. Арестов А.О.
Итого:		110	12.02.2016	31.05.2016	

На основе таблицы 41 построим календарный план-график в таблице 42 с разбивкой по месяцам и декадам (10 дней) за период времени дипломирования.

Таблица 42 - Календарный план-график проведения НИОКР по теме

Вид работ	Исполнители	T_{ki} , кал. дн	Продолжительность выполнения работ												
			февр		март			апрель			май				
			2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3		
Составление и утверждение задания	Руководитель	5	■												
Подбор и изучение теоретических материалов, соответствующих теме задания	Инженер	9	▨												
Выбор направления исследований	Руководитель Инженер	3		▨											
Календарное планирование работ по теме	Руководитель Инженер	2		▨											
Изучение литературы и составление формализованной схемы превращения	Инженер	8			▨										
Разработка математической модели	Инженер	9				▨									
Расчет на разработанной модели	Инженер	7					▨								
Сопоставление результатов экспериментов с результатами расчета	Инженер	7									▨				
Оценка эффективности полученных результатов	Руководитель Инженер	4										▨			
Анализ результатов	Руководитель Инженер	11											▨	▨	

Оформление дипломной работы	Руководитель Инженер	16																	
-----------------------------	-------------------------	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

■ – руководитель □ – инженер

3.4 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

3.4.1 Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты (за вычетом отходов)

Данная статья включает стоимость всех материалов, используемых при исследовании нефти. Исходные образцы нефти предоставляются для исследования бесплатно на договорной основе.

Расчет стоимости материальных затрат производится по действующим прейскурантам или договорным ценам. В стоимость материальных затрат включают транспортно-заготовительные расходы (3 – 5 % от цены). В эту же статью включаются затраты на оформление документации (канцелярские принадлежности, тиражирование материалов). Результаты по данной статье занесем в таблицу 43.

Таблица 43 - Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Ед. Измерения	Кол-во	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Карандаш	шт	3	6	18
Бумага	пачка	2	250	500
Ручка	шт	3	50	150
Папка	шт	5	50	250
Тетрадь	шт	3	40	120
Всего за материалы				1038
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)				52
Итого по статье C_m				1090

3.4.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных исследований

Все расчеты по приобретению спецоборудования, включая 15% на затраты по доставке и монтажу, отображены в табл. 44.

Таблица 44 -Расчет бюджета затрат на приобретение спецоборудования для научных работ

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования с НДС, тыс. руб.	Общая стоимость, тыс. руб.
1.	Компьютер	1	30	34,5
2.	Струйный принтер	1	4	4,6
Итого:				39,1

3.4.3 Основная заработная плата исполнителей темы

Статья включает основную и дополнительную заработную плату работников, занятых выполнением исследования:

$$Z_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (15)$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата;

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата (12-20 % от $Z_{осн}$).

Основная заработная плата руководителя от предприятия рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб}, \quad (16)$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата одного работника;

$T_{раб}$ – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.(таблица 12);

$Z_{дн}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Так как инженер трудоустроен на предприятии, то его заработную плату будем рассчитывать по формуле 15. Расчет заработной платы руководителя от предприятия и инженера сведем в таблицу 45.

Таблица 45 – Расчет основной и дополнительной заработной платы руководителя от предприятия и инженера.

Исполнители	$Z_{\text{дн}}, \text{ р}$	$T_{\text{раб}}, \text{ раб. дн.}$	$Z_{\text{осн}}, \text{ руб}$
Инженер	500	77	38500

Основная заработная плата руководителя от кафедры рассчитывается на основании отраслевой оплаты труда. Отраслевая система оплаты труда в ТПУ предполагает следующий состав заработной платы:

- 1) оклад – определяется предприятием.
- 2) стимулирующие выплаты.
- 3) иные выплаты, районный коэффициент.

Основная заработная плата руководителя от кафедры за месяц рассчитывается по формуле:

$$Z_m = Z_o \cdot (1 + k_{\text{пр}} + k_d) \cdot k_p, \quad (17)$$

где Z_o – оклад в зависимости от занимаемой должности, руб.;

$k_{\text{пр}}$ – премиальный коэффициент;

k_d – коэффициент доплат и надбавок;

k_p – районный коэффициент.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d}, \quad (18)$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года: при отпуске в 48 раб. дней $M=10,4$ месяца, 6-дневная неделя;

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. (таблица 46).

Расчёт основной заработной платы приведён в таблице 47.

Таблица 46 - Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель
Календарное число дней	366
Количество нерабочих дней	
- выходные дни	105
- праздничные дни	14
Потери рабочего времени	
- отпуск	48
- невыходы по болезни	9
Действительный годовой фонд рабочего времени	190

Таблица 47 - Расчёт основной заработной платы руководителя от кафедры

Исполнители	Разряд	Оклад	$k_{пр}$	k_d	k_p	Z_m , руб	$Z_{дн}$, руб.	T_p , раб. дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель	доцент	25000	0,3	0,2	1,3	48750	2669	5	13345

Итоговая заработная плата складывается из заработной платы руководителя от кафедры, руководителя от предприятия и инженера:

$$Z_{зп} = 38500 + 13345 = 51845 \text{ руб.}$$

3.4.4 Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

Расчет дополнительной заработной платы проводим по формуле:

$$Z_{доп} = k_{доп} \cdot Z_{осн} \quad (19)$$

где $Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата, руб.;

$k_{доп}$ – коэффициент дополнительной зарплаты;

$Z_{осн}$ – основная заработная плата, руб.

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы. В таблице 48 приведен расчёт основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 48 - Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель 2	Инженер
Основная зарплата	13345	38500
Дополнительная зарплата	1335	3850
Зарплата исполнителя	14680	42350
Итого по статье $Z_{зп}$	57030	

3.4.5 Отчисления на социальные нужды

Величину отчислений во внебюджетные фонды определим исходя из следующей формулы:

$$Z_{внеб} = k_{внеб} \cdot (Z_{осн} + Z_{доп}), \quad (20)$$

где $k_{внеб}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (ФСС, ПФ, ФФОМС)

Расчет отчисления во внебюджетные фонды предоставим в таблице 49.

Таблица 49 - Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Основная заработная плата, руб.	Дополнительная заработная плата, руб.
Руководитель проекта от кафедры	13345	1335
Инженер	38500	3850
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	30%	
Итого	17109	

3.4.6 Накладные расходы

В эту статью включаются затраты на управление и хозяйственное обслуживание, которые могут быть отнесены непосредственно на конкретную тему. Кроме того, сюда относятся расходы по содержанию, эксплуатации и ремонту оборудования, производственного инструмента и инвентаря, зданий, сооружений и др. Накладные расходы составляют 80-100

% от суммы основной и дополнительной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы.

Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (21)$$

где $k_{\text{накл}}$ – коэффициент накладных расходов.

$$C_{\text{накл}} = 57030 \cdot 0,8 = 111402 \text{ руб}$$

3.4.7 Бюджет затрат научно-исследовательского проекта

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составим калькуляцию плановой себестоимости НИИ, которую приведем в таблице 50.

Таблица 50 - Группировка затрат по статьям

Статьи, руб						
Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	Основная заработная плата	Дополнительная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Накладные расходы	Итого плановая себестоимость
1090	39100	51845	5185	17109	45624	159953

3.5 Организационная структура проекта

Для данного научно-исследовательского проекта наиболее подходящей является проектная организационная структура (табл. 51).

Таблица 51 - Выбор организационной структуры проекта

Критерии выбора	Функциональная	Матричная	Проектная
Степень неопределенности условий реализации проекта	Низкая	Высокая	Высокая
Технология проекта	Стандартная	Сложная	Новая
Сложность проекта	Низкая	Средняя	Высокая
Взаимозависимость между отдельными частями проекта	Низкая	Средняя	Высокая
Критичность фактора времени (обязательства по срокам завершения работ)	Низкая	Средняя	Высокая
Взаимосвязь и взаимозависимость проекта от организаций более высокого уровня	Высокая	Средняя	Низкая

3.6 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

3.6.1 Оценка сравнительной эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получим в ходе оценки бюджета затрат проекта относительно затрат конкурента.

Определение интегрального финансового показателя производится по формуле:

$$I_{финр}^{исп.i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} \quad (22)$$

где $I_{финр}^{исп.i}$ – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта.

Интегральный показатель для нашего метода исследования

$$I_{финр}^{исп.i} = \frac{159953}{300000} = 0,53$$

Интегральный показатель для конкурента №1

$$I_{финр}^{исп.i} = \frac{250000}{300000} = 0,83$$

Интегральный показатель для конкурента №2

$$I_{финр}^{исп.i} = \frac{270000}{300000} = 0,9$$

Исходя из максимально возможного бюджета НИИ, более дешевым будет способ представленный в данной разработке, так как интегральный финансовый показатель у конкурентной разработке больше. Так же необходимо определить интегральный показатель ресурсоэффективности.

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a, \quad I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p \quad (23)$$

где I_m – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов;

a_i – весовой коэффициент i -го параметра;

b_i^a, b_i^p – балльная оценка i -го параметра для нашей разработки и разработки конкурента, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности, представлен в таблице 52.

Таблица 52 - Сравнительная оценка характеристик разработки и конкурента

Объект исследования Критерии	Весовой коэффициент параметра	Исследуемый метод, $I_{p-исп1}$	Конкурентная разработка, $I_{p-исп2}$	Конкурентная разработка, $I_{p-исп3}$
Надёжность	0,20	4	5	5
Энергосбережение	0,15	4	4	3
Способствует росту производительности	0,30	5	5	5
Удобство в эксплуатации	0,20	5	4	5

Низкая материалоемкость	0,15	5	4	4
Итого	1	4,6	4,5	4,55

Интегральный показатель эффективности разработки ($I_{финр}^P$) и аналога ($I_{финр}^a$) определим на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{исп1} = \frac{I_{р-исп1}}{I_{финр}^{исп1}} = \frac{4,6}{0,5} = 8,7$$

$$I_{исп2} = \frac{I_{р-исп2}}{I_{финр}^{исп2}} = \frac{4,5}{0,83} = 5,4$$

$$I_{исп} = \frac{I_{р-исп2}}{I_{финр}^{исп2}} = \frac{4,55}{0,9} = 5,1$$

Зная интегральные показатели эффективности, можно определить сравнительную эффективность исследования по отношению к конкуренту.

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{исп1}}{I_{исп2}} = \frac{8,7}{5,4} = 1,6$$

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{исп1}}{I_{исп2}} = \frac{8,7}{5,1} = 1,7$$

В таблице 53 отразим сравнительную эффективность разработки.

Таблица 53 - Сравнительная эффективность разработки

Показатель	Разработка	Конкурент №1	Конкурент №2
Интегральный финансовый показатель разработки	0,53	0,83	0,9
Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,6	4,5	4,55

Продолжение таблицы 53

Интегральный показатель эффективности	8,7	5,4	5,1
Сравнительная эффективность вариантов исполнения	-	1,6	1,7

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволяет понять, что используемая методика по разработке математической модели процесса термического крекинга наиболее эффективна по сравнению с методикой конкурентов с позиции финансовой и ресурсной эффективности.

4 Раздел «Социальная ответственность»

Целью данного раздела является анализ опасных и вредных условий труда, а также разработка мероприятий и способов предотвращений и защиты людей в опасных ситуациях, в том числе в условиях чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера.

Нефтехимическое производство относится к отраслям промышленности, которые представляют потенциальную опасность производственных отравлений и заболеваний работающих, так как в процессе труда приходится соприкасаться с веществами, имеющими те или иные токсические, отравляющие, пожаро- и взрывоопасные свойства. Поэтому, соблюдение основ законодательства по охране труда, правил техники безопасности, санитарии и гигиены обеспечит безопасность трудящихся.

В данном разделе была проанализирована установка термического крекинга ТК-1 на предмет выявления основных техносферных опасностей и вредностей, оценена степень воздействия их на человека, общество и природную среду.

Эксплуатация установки термического крекинга ТК-1 связана с различными опасностями для работающих, Поэтому в данном разделе будут рассмотрены пункты, связанные с организацией рабочего места оператора установки термического крекинга, с требованиями производственной санитарии, техники производственной безопасности и охраны труда.

4.1 Производственная безопасность

4.1.1 Анализ выявленных вредных факторов при эксплуатации установки термического крекинга

Перечень вредных химических веществ, выделяющихся в воздух рабочей зоны, их ПДК и класс опасности приведены в таблице - 54 [20,21].

Таблица 54 – Перечень вредных веществ, выделяемых в воздух рабочей зоны

Наименование сырья, материалов, реагентов, полуфабрикатов, изготавливаемой продукции	Наименование вредных веществ	ПДК _{р.з.} , мг/м ³	Класс опасности
Бензин – отгон гидроочистки	Углеводороды	100	4
Дизельное топливо	Углеводороды	300	4
Нефть	Углеводороды	10	3
Сероводород	Сероводород	10	2
Газ углеводородный	Углеводороды	300	4

В таблице 55 приведены факторы воздействия веществ, приведенных в таблице 54.

Таблица 55 – Токсикологическое воздействие химических веществ

Вещество	Токсикологическое воздействие
Бензин	При кратковременном вдыхании наблюдаются симптомы отравления легкой и средней тяжести: психическое возбуждение, слабость, покраснение кожи, головокружение, раздражение слизистых оболочек, тошнота, рвота. При тяжелом отравлении: потеря сознания, повышение температуры тела, возможны судороги, галлюцинации.
Дизельное топливо	Топливо раздражает слизистую оболочку и кожу человека.
Сероводород	Вдыхание невысоких концентраций вызывает головокружение, тошноту, головную боль. При более высоких концентрациях – кома, судороги, отек легких, летальный исход. Однократное вдыхание высокой концентрации вызывает мгновенную смерть.
Газ углеводородный	Малотоксичен. Пропан и этан обладают слабым наркотическим эффектом. Бутан в высоких концентрациях вызывает галлюцинации, удушье, сердечную аритмию.

Для защиты персонала от воздействия вредных производственных факторов установка термического крекинга снабжена необходимыми средствами коллективной защиты работающих:

- система автоматизации процесса с выводом данных на экран системного компьютера;
- расположение основных опасных аппаратов на открытом пространстве;
- предупредительная и аварийная сигнализация ;

- оборудованная вентиляционная система: в производственных помещениях (для устранения возможности загазованности и т.д.) и в операторных (для улучшения воздушной среды в помещении).

- искусственное освещение на территории установки и в помещениях;

- ограждения, изоляция, молниеотводы, заземления и зануления для защиты от поражения электрическим током и статического электричества;

- теплоизоляция и система охлаждения для защиты от термических опасных факторов;

- предохранительные клапана для сброса давления с аппаратов и трубопроводов при превышении аварийной уставки;

- использование инертного газа для продувки аппаратов перед запуском и внутренними работами в аппарате;

- установленная сигнализация по загазованности помещений и открытых производственных площадок;

Также предписано использование средств индивидуальной защиты работающего персонала.

Далее перечислены основные средства индивидуальной защиты:

- Костюм из смесовых тканей для защиты от нефти и н/пр.;

- Плащ из водостойкой ткани;

- Футболка;

- Ботинки кожаные на подошве МБС или сапоги кирзовые;

- Сапоги резиновые МБС;

- Каска защитная с подшлемником;

- Фартук защитный из полимерных материалов;

- Наушники противошумные;

- Очки защитные;

- Пояс предохранительный;

- Противогаз;

- Респиратор;

- Полумаска или маска с противогазовыми фильтрами;

- Перчатки с полимерным покрытием;
- Куртка из смесовых тканей для защиты от нефти и н/пр. на утепленной прокладке;
- Брюки из смесовых тканей на утепленной прокладке;
- Белье нательное утепленное;
- Ботинки кожаные утепленные на подошве МБС;
- Валенки;
- Перчатки с защитным покрытием нефтеморозостойкие;
- Перчатки полушерстяные;

4.1.2 Анализ выявленных опасных факторов при эксплуатации установки термического крекинга

4.1.2.1 Механические опасности

Основные элементы установки термического крекинга имеют движущиеся механизмы. К ним относятся насосы подачи сырья и выхода продуктов, воздушные холодильники, компрессоры, электродвигатели, вспомогательная техника и пр.

Для исключения данной опасности необходимо своевременный контроль и проверка данного оборудования, изоляция всех движущихся механизмов, специальные опознавательные знаки, использование средств индивидуальной защиты и соблюдение техники безопасности.

4.1.2.2 Термические опасности

Процесс термического крекинга сырья нагревается до 400-450°C. Основные аппараты работают с газожидкостной смесью при высоких температурах и давлениях. Следовательно на данной установке существует большая вероятность термических ожогов. Для предотвращения возможных ожогов на установке, необходим постоянный контроль за состоянием теплоизоляции, состоянием аппаратов и технологическими параметрами. Так

же необходимо соблюдать правила техники безопасности и использовать предусмотренных средств индивидуальной защиты.

4.1.2.3 Электробезопасность

В условиях процесса термического крекинга возможно образование статического электричества по причине движения диэлектрических газов и жидкостей по стальному трубопроводу. Во взрывоопасных производствах, с применением горючих и взрывоопасных веществ, при возникновении искровых разрядов статического электричества возможно возгорание или взрыв.

Один из основных способов борьбы со статическим электричеством является заземление сосудов, трубопроводов, аппаратов, кожухов термоизоляции. При заземлении статический заряд уходит в землю, а не накапливается до возникновения искрового разряда.

Защита оборудования установки от прямых ударов и вторичных воздействий молний осуществлена устройством молниеприемника на высшей точке установки – дымовой трубе высотой 120 метров. Самостоятельными молниеприемниками оснащен каждый резервуар сырьевого парка установки. Защита зданий от воздействия атмосферного электричества обеспечивается металлической сеткой, уложенной под кровельный материал и заземленный в нескольких точках. Защита выполнена в соответствии с РД 34.21.122 "Инструкцией по проектированию и устройству молниезащиты зданий и сооружений".

Помещение, в котором проводится работа, не относится к категории помещений повышенной опасности, так как в операторной не хранятся и не используются горючие вещества.

Рассмотрим возможные ситуации поражения электрическим током рабочего персонала и способы предотвращения данных случаев. Поражение электрическим током возможно при повреждении изоляции применяемых

персоналом электрическим приборов или устройств, если человек одновременно касается включенного в сеть поврежденного участка электрической проводки, например, питающего прибор шнура и потенциально опасных частей устройств или стоит на токопроводящем полу и касается металлической части прибора с поврежденной изоляцией и включенным в сеть.

Безопасность обслуживающего персонала и посторонних лиц должна обеспечиваться выполнением следующих мероприятий: соблюдение соответствующих расстояний до токоведущих частей или путем закрытия; ограждения токоведущих частей; применение блокировки аппаратов и ограждающих устройств для предотвращения ошибочных операций и доступа к токоведущим частям; применение предупреждающей сигнализации, надписей и плакатов, применение устройств для снижения напряженности электрических и магнитных полей до допустимых значений; использование средств защиты и приспособлений, в том числе для защиты от воздействия электрического и магнитного полей в электроустановках, в которых их напряженность превышает допустимые нормы.

Безопасность работы обеспечена в конструкции установки. Источник питания установки имеет металлический кожух, который исключает возможность прикосновения к токоведущим частям, имеется зануление.

4.1.2.4 Пожаровзрывобезопасность

Основная опасность на данной установке является разгерметизация сосудов работающих под давлением, трубопроводов заполненные горючими, взрывоопасными веществами.

Для исключения возможности разгерметизации оборудования следует проводить процесса строго придерживаясь нормами технологического режима.

В свою очередь нарушение технологического режима возможно при нарушении работы систем автоматизации, ошибки персонала и природных катаклизмов.

Разгерметизация технологического оборудования возможна при превышении параметров процесса критической отметки, например прорыв змеевика печи, прорыв газожидкостной смеси из колонны ректификации, пропуск фланцевых соединений.

Пожаровзрывобезопасность обеспечиваются следующими мероприятиями:

- система автоматизации, регулирующие клапана, технологическое оборудование прошли экспертизу и имеют разрешение Госгортехнадзора России;

- технологический процесс оснащён системой автоматического контроля параметров процесса, выводом значений на мнемосхему, и предупреждением случаев нарушения технологического режима;

- система аварийной сигнализации, предаварийная остановка оборудования или отключение определенного узла данной установки, при достижении аварийного значения параметра;

- все сосуды оборудованы сигнализацией уровня, по максимальному и минимальному значению. Это позволяет обеспечить безотказную работу и предотвращает возможность переполнения аппаратов;

- для случаев превышения давления, сосуды и трубопроводы оборудованы предохранительными клапанами;

- назначены ответственный за пожарную безопасность;

- проводится плановый и внеплановый инструктаж по пожарной безопасности;

- выделены специальные места для курения;

Все средства пожаротушения находятся в исправном состоянии и окрашены в красный цвет.

4.2 Экологическая безопасность

Установка термического крекинга имеет следующие выбросы вредных веществ в атмосферу:

- выбросы от технологических печей, выбросы на свечу от реакторов дымовых газов (Сод. С, N, S);

- выбросы от неплотностей оборудования, от маслосклада, от воздушника дренажной емкости, от емкостей, выбросы от вентиляции, выбросы с компрессоров и т.д. (углеводородные газы);

Сточные воды:

- сточные воды от торцевых уплотнений насосов;
- бытовые сточные воды;
- дождевые и талые воды;

В соответствии с Законом Российской Федерации о государственном предприятии природоохранные мероприятия должны полностью компенсировать отрицательное воздействие деятельности предприятия на экологическую обстановку.

Для защиты окружающей среды предусмотрены следующие мероприятия:

- технологический процесс проводится в герметичном оборудовании, поэтому неорганизованные выбросы за счёт неплотностей технологического оборудования сведены к минимуму;

- освобождение оборудования от газообразных продуктов при сбросе давления осуществляется в закрытую факельную систему через факельный сепаратор;

- для перекачки нефтепродуктов и токсичных продуктов применяются насосы с двойным торцевым уплотнением;

- дымовые газы печей удаляются через дымовую трубу, высота которой обеспечивает необходимую степень рассеивания в атмосфере в соответствии с санитарными нормами;

- для контроля нормального режима работы печи предусмотрена установка автоматических анализаторов, осуществляющих непрерывный контроль содержания кислорода в дымовых газах печи;

- сточные воды через трапы, воронки и дождеприемные колодцы по самотечному трубопроводу поступают в самотечную закрытую сеть промливневой канализации предприятия и далее совместно со сточными водами отводятся на заводские очистные сооружения;

- бытовые сточные воды отводятся по закрытой самотечной сети канализации;

Объект не оказывает отрицательного воздействия на растительный и животный мир, т.к. этот вопрос решён при строительстве основных производственных объектов этого района.

4.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

4.3.1 Возможные инциденты аварийные ситуации, способы их предупреждения и устранения

Возможные причины возникновения аварийной ситуации на установки термического крекинга:

- прекращение подачи сырья;
- остановка подачи топливного газа в печь;
- остановка подачи воздуха в камеру горения;
- прекращение подачи электроэнергии;
- прекращение подачи пара;
- прогар трубы змеевика печи;
- нарушение герметичности соединений трубопроводов, аппаратов или их разрыв;
- неисправность средств контроля и автоматики;

При выявлении одного из вышеперечисленных пунктов, оператор, обнаруживший неисправность, сообщает по радиации старшему смены и

оповещает окриком людей находящихся поблизости о возможной опасности. Старший смены должен незамедлительно сообщить о происшествии начальнику цеха в дневное время или начальнику смены в ночное время, в дальнейшем включается аварийная сигнализация, при условии что она не сработала автоматически, и вызывается пожарная служба. Дальнейшие действия производятся согласно ПЛЛА (план локализации и ликвидации аварии).

4.3.2 Способы локализации и ликвидации аварий

При возникновении аварийной ситуации планом локализации и ликвидации аварии в первую очередь необходимо сообщить о происшествии начальнику смены. Если аварийная ситуация локальная, например локальный розлив нефтепродуктов по ошибки персонала, то зона разлива ограждается специальной лентой и вывешивается соответствующий плакат. Обслуживающий персонал приступает к очистке зоны разлива, используя средства индивидуальной защиты предусмотренные ПЛЛА.

В случае разлива застывающих нефтепродуктов место разлива посыпается песком. Загрязненный песок вывозится в безопасное место. При разливе бензина, в дополнении оповещают соседние установки, с целью предотвращения отравления людей. Бензин удаляется обильным количеством воды в промышленную канализацию до исчезновения блесков пленки бензина.

При возникновении более серьезной аварийной ситуации, например прорыв ректификационной колоны на установки термического крекинга, предусмотрены следующие действия:

- оператор обнаруживший аварию сообщает о происшествии старшему смены;

- старший смены передаёт информацию начальнику цеха, после чего вызывает пожарную службу и включает аварийную сигнализацию, при условии, что она не сработала автоматически;

- в первую очередь останавливаются печи, и после остановки в камеру горения подаётся пар, с целью охлаждения и продувки остаточного газа (все действия производятся с использованием средств защиты органов дыхания);

- останавливаются насосные агрегаты;

- прекращается подогрев куба и флегмы колонны;

- перекрывается задвижки входа сырья и выхода продуктов на установку;

- в колонну подаётся пар, для охлаждения нефтепродуктов;

- производится дренирование колонны в РВС-2 и стравливание давления;

- производится устранения причины неполадки;

Все действия выполняемые персоналом, должны быть согласованными и не противоречить положениям утвержденным в плане локализации и ликвидации аварии.

4.4 Специальные правовые нормы трудового законодательства

Для сотрудников, работающих на установке гидроочистки, применимы следующие специальные нормы трудового законодательства:

1. Статья 92 ТК РФ. Сокращенная продолжительность рабочего времени;

2. Статья 94 ТК РФ. Продолжительность ежедневной работы (смены);

3. Статья 117 ТК РФ. Ежегодный дополнительный оплачиваемый отпуск работников, занятым на работах с вредными и (или опасными) условиями труда;

4. Статья 121 ТК РФ. Исчисление стажа работы, дающего право на ежегодные оплачиваемые отпуска;

5. Статья 126 ТК РФ. Замена ежегодно оплачиваемого отпуска денежной компенсацией;

6. Статья 146 ТК РФ. Оплата труда в особых условиях.

7. Статья 147 ТК РФ. Оплата труда работников, занятых на работах с вредными и (или) опасными условиями труда.

8. Постановлением Правительства РФ № 870;

9. Статья 212 ТК РФ. Обязанности работодателя по обеспечению безопасных условий и охраны труда;

10. Статья 212 ТК РФ. Право работника на труд в условиях, отвечающих требованиям охраны труда;

11. Статья 222 ТК РФ. Выдача молока и лечебно-профилактического питания.

12. Приказ Минздравсоцразвития РФ от 16.02.2009 № 45н.

Здания, помещения, рабочие места должны удовлетворять требованиям СН 245-71 «Санитарные нормы проектирования промышленных предприятий», СН 181-70 «Указания по проектированию цветовой отделки интерьеров производственных зданий промышленных объектов».

Заключение

В результате исследования процесса термического крекинга кармального и ашальчинского битума с применением микросферической золы и предварительного озонирования сырья были сделаны следующие заключения:

- Микросферы позволяют проводить процесс термического крекинга при более высокой температуре и времени контакта, при этом улучшая показатели качества продукции, по содержанию масел, смол, асфальтенов, кокса и газов.

- Применение предварительного озонирования сырья приводит к увеличению скорости реакции образования целевого продукта, в данном случае масел, смол и асфальтенов, и понижения выделения газ и образования кокса, и как следствие возможности уменьшения времени проведения процесса;

- Разработанная математическая модель процесса термического крекинга адекватно описывает кинетику протекающих реакций. Средняя погрешность расчетов не превышает 2,49%мас.. Так как программа расчета прошла проверку на адекватность, то возможно её дальнейшее применение в исследовании, оптимизации и мониторинге процесса термического крекинга при различных условиях с применением микросферической золы и предварительного озонирования сырья.

Список использованных источников

1. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа: - М.: Химия, 1980.
2. Леффлер У.Л. Переработка нефти: - М.: Олимп-Бизнес, 2005.-224с.
3. Независимая электронная энциклопедия [электронный ресурс] www.wikipedia.ru
4. Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа/ под ред. С.А.Ахметова.- М.: Химия, 2005.-736с.
5. Вержичинская С.В. Химия и технология нефти и газа./М.: Инфра, 2007. -400с.
6. Рябов В. Д. Химия нефти и газа. М.: Нефть и газ, 1998. 373 с.
7. В.А. Проскуряков. Химия нефти и газа. - Санкт-Петербург: Химия, 1995.-448 с.
8. Эрих В.Н., М.Г.Расина, М.Г.Рудин. Химия и технология нефти и газа./Л.: Химия, 1985. -408 с.
9. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти./М.: КДУ, 2008. - 280 с.
10. Эрих В.Н., М.Г.Расина, М.Г.Рудин. Химия и технология нефти и газа./Л.: Химия, 1985. -408 с.
11. Catala, K.A., Karrs, M.S., Sieli, G., “Advances in delayed coking heat transfer equipment” Hydrocarbon Processing February 2009, p.45.
12. Haizmann, R.S., Hunt, P., Srinivas, A., Banerjee, S., “Maximize return from every barrel: Proven residue upgrading technology” J. of Petrofed, Jan-March 2012, Vol.11, p.38.
13. <http://www.exxonmobil.com/refiningtechnologies>
14. Rana, M.S., Samano, V., Ancheyta, J., Diaz, J.A.I. “A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua”, Fuel, vol. 86, (9), June 2007, 1216- 1231.
15. Sarkar, S., Basak, T.K. “Heavy oil processing in IOCL Refineries”,

Compendium 16. Technology meet, Feb 17-19, 2011.

16. Sieli, G.M., "Visbreaking the next generation" Foster wheeler publication, 1998.
17. Stratiev, D., Kirilov, K., Belchev, Z., Petkov, P., "How feed stocks affect visbreaker operations", Hydrocarbon processing, June 2008, p.105.
18. Tondon, D., Dang, G.S, Garg M.O., "Visbreaking: a flexible process to reduce the pour point of heavy crude oils" J. of Petrotech society, June, 2007, p.44.
19. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие / И.Г. Видяев, Г.Н. Серикова, Н.А. Гаврикова, Н.В. Шаповалова, Л.Р. Тухватулина З.В. Креницына; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 36 с.
20. Генеральное соглашение между общероссийскими объединениями профсоюзов, общероссийскими объединениями работодателей и Правительством Российской Федерации на 2014 - 2016 годы от 25 декабря 2013 г., 14 с.
21. Федеральный закон Российской Федерации от 28 декабря 2013 г. N 426-ФЗ «О специальной оценке условий труда»
22. Федеральный закон от 22.07.2008 N 123-ФЗ (ред. от 13.07.2015) "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности"
23. Федеральный закон от 21.07.1997 N 116-ФЗ (ред. от 13.07.2015) "О промышленной безопасности опасных производственных объектов"
24. Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок; приказ Минтруда России от 24.07.2013 N 328н, зарегистрировано в Минюсте России 12.12.2013 N 30593
25. Инструкция по устройству молниезащиты зданий, сооружений и промышленных коммуникаций СО 153-34.21.122-2003.

26. СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений
27. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки: санитарные нормы СН 2.2.4/2.1.8.562-96 утверждены Постановлением Госкомсанэпиднадзора России 31 октября 1996 г. № 36. Москва.
28. Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий: санитарные нормы СН 2.2.4/2.1.8.566-96: утверждены Постановлением Госкомсанэпиднадзора России от 31 октября 1996 г. № 40. Москва.
29. ГН 2.2.5.1313-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны
30. Технический регламент О безопасности средств индивидуальной защиты
31. Нормы и условия бесплатной выдачи работникам, занятым на работах с вредными условиям труда, молока или других равноценных пищевых продуктов, которые могут выдаваться работникам вместо молока
32. ГОСТ 12.1.005-88 Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны
33. ГОСТ Р 22.0.01-94 Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Основные положения.

Приложение А

Раздел 1 Обзор литературы

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ41	Арестов Антон Олегович		

Консультант кафедры ХТТ и ХК :

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Кривцова Надежда Игоревна	к.т.н., доцент		

Консультант – лингвист кафедры ИЯПР :

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Сыскина Анна Александровна	к.ф.н., доцент		

Приложение А

Cracking

With the continuous depletion in world oil reserves and increasing demand of petroleum products, the refiners are forced to process more and heavier crude. The cost advantage of heavy crudes over light crudes has incentivized many Indian Refineries to process heavier crude, therefore increasing the heavy residue produced at a time when fuel oil demand is declining. In order to dovetail both the requirement for processing crude oil of deteriorating quality and enhancing distillates of improved quality, technological upgradation have been carried out at refineries which takes care of processing heavy crudes as well as maximizing value added products and stringent product quality requirements.

Some of the Residue Upgradation Technologies in Indian Refineries is given in Table 1.

Table 1 - Residue Upgradation Technologies in Refineries

Delayed Coking and Visbreaking	Technology for the bottom of the barrel upgradation; means of disposing of low value resids by converting part of the resids to more valuable liquid and gas products.
Uniflex Technology	Technology for processing low quality residue by thermal cracking to produce high quality distillate products.
Fluidized Catalytic Cracking (FCC) and Residual Fluidized Catalytic Cracking (RFCC)	A technology introduced to contain generation of black oil from refinery and to increase the production of high value products like LPG, MS and Diesel.
Hydrocracking	Processes for Residue up gradation FCC process, delayed coking process & visbreaking
Deep Catalytic Cracking (DCC) and IOCL's INDMAX	For selectively cracking feed stocks to light olefins.

Cracking of heavy residue is most commonly used method for upgradation of residues. This involves of decomposition of heavy residues by exposure to extreme temperatures in the presence or absence of catalysts.

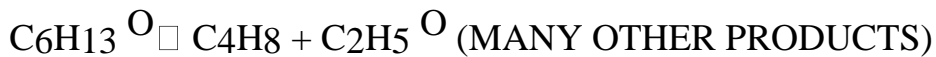
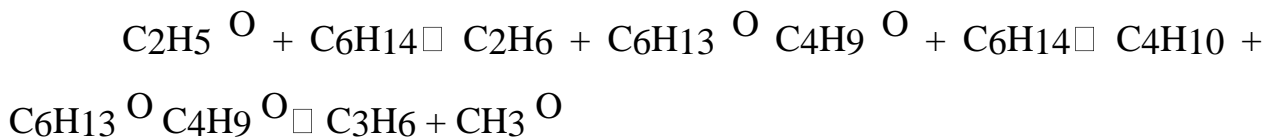
Thermal cracking: Cracking at elevated temperatures in the absence of catalyst eg: Visbreaking, delayed coking, Fluid coking etc.

Cracking takes place by Free Radical mechanism.

INITIATION



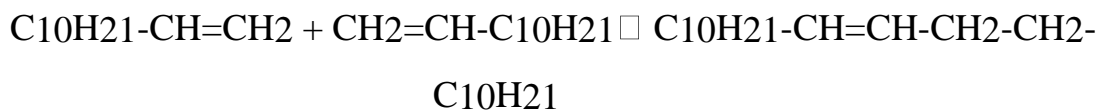
PROPAGATION



TERMINATION



During the cracking operation, some coke is usually formed. Coke is the end product of polymerisation reaction in which two large olefin molecules combine to form an even larger olefinic molecule



Thermal cracking

Thermal cracking process for upgradation of heavy residue has been used since long and still it is playing an important role in the modern refinery through upgradation of heavy residue and improving the economics of the refinery through the production of lighter distillate and other valuable product like low value fuel gas and petroleum coke. Although petroleum coke was first made by North

Western Pennsylvanian the 1860's using cracking, however, a real breakthrough in the thermal cracking process was with development of the first cracker by William Burton and first used in 1913. Heavy residues are a mixture molecules consisting of an oil phase and an asphaltene phase in physical equilibrium with each other in colloidal form.

Asphaltenes are high molecular weight, relatively high atomicity molecules containing high levels of metals. During thermal cracking, the long molecules thus depleting the oil phase in the residue.

Asphaltene cracking is the most difficult component to process and asphaltenes in the feed remain unaffected, additional asphaltenes may be formed by secondary polymerisation reactions. At a certain condition asphaltenes is disturbed and asphaltenes precipitate. At this stage of conversion the product residue becomes unstable.

Under condition of thermal cracking, hydrocarbons, when heated, decompose into smaller hydrocarbon molecules. The UOP thermal cracking process is based on two coil design for selective cracking of topped or reduced crudes into valuable products $>350^{\circ}\text{C}$. Table 2 shows the various thermal cracking process and process conditions.

Higher Boiling Petroleum Stock \rightarrow Lower Boiling Products Free radical chain reaction:

Free radical + Hydrocarbon \longrightarrow Stable End Product

Thermal Treatment; Medium, High, Ultra High (Cracking with higher Temperature and with very short residence time)

Reactions:

- Cracking of side chains free aromatic group;
- Dehydrogenation of naphthenes to form aromatics;
- Condensation of aliphatic to form aromatics;

-Condensation of aromatic to form higheraromatics;

-Dimerisation or oligomerisation;

Development of Cracking Processes:

Year	Process
1861	Thermal cracking
1910	Batch Thermal Cracking
1912	Burton Cracking
1914-22	Continuous Cracking Process

Process variables: Feed stock properties, Cracking Temperature, Residence time, Pressure
 Thermal Cracking: Medium, High, Ultra High (Cracking with higher Temperature and with very short residence time).

Table 1 - Various Thermal Cracking Process and Process Conditions

Process	Process conditions
Visbreaking	Mild thermal cracking (low severity) Mild (470-500 ⁰ C) heating at 50-200 psig Improve the viscosity of fuel oil Low conversion (10%) to 430 ⁰ F Residence time 1-3 min Heated coil or drum
Delayed coking	Operates in semi batch mode Moderate (900-960 ⁰ F) heating at 90 psig Soak drums (845-900 ⁰ F) coke walls Coked until drum solid Coke (removed hydraulically) 20-40% on feed, Yield 430 ⁰ F, 30%
Fluid Coking	Server (510-520 ⁰ C) heating at 10 psig Oil contact refractory coke Bed fluidized with steam-even heating, Higher yield of light ends (<Cs), Less coke yield
Flexicoking	A continuous fluidised bed technology which converts heavy residue to lighter more valuable product. The process essentially eliminates the coke production. Temperature 525 ⁰ C

Visbreaking

Visbreaking is essentially a mild thermal cracking operation at mild conditions where in long chain molecules in heavy feed stocks are broken into short molecules thereby leading to a viscosity reduction of feedstock. Now all the new visbreaker units are of the soaker type. Soaker drum utilizes a soaker drum in conjunction with a fired heater to achieve conversion. Visbreaking is a non-catalytic thermal process. It reduces the viscosity and pour point of heavy petroleum fractions so that product can be sold as fuel oil. It gives 80 - 85% yield of fuel oil and balance recovered as light and middle distillates. The unit produces gas, naphtha, heavy naphtha, visbreaker gas oil, visbreaker fuel oil (a mixture of visbreaker gas oil and visbreaker tar). A given conversion in visbreaker can be achieved by two ways:

- High temp., low residence time cracking: Coil Visbreaking.
- Low temp., high residence time cracking: Soaker visbreaking.

Reaction in visbreaking:



The furnace operators at a lower outlet temperature and a soaker drum is provided at the outlet of the furnace to give adequate residence time to obtain the desired conversion while producing a stable residue product, thereby increasing the heater run and reducing the frequency of unit shut down for heater decoking. The products from soaker drum are quenched and distilled in the downstream fractionator. Process diagram for visbreaking with soaker is shown in Figure 1.

Feed Atmospheric residues \square To get gasoline and diesel oil Vacuum residues to reduce viscosity

Reaction:

- Splitting of C-C bond;
- Oligomerization and cyclisation to naphthenes of olefinic compounds;
- Condensation of the cyclic molecules to polyaromatics;

Side reactions: Formation of H₂S, thiophenes, mercaptans, phenol.

Products:

The cracked product contains gas, naphtha, gas oil and furnace oil, the composition of which will depend upon the type of feedstock processed. A typical yield pattern may be gas 1-2%, naphtha 2-3%, gas oil 5-7%, furnace oil 90-92%.

Visbreaking Conditions:

Inlet Temperature: 305-325⁰C (15-40 bar) Exit: 480-500⁰C (2-10 bar)

With soaking 440-460⁰C (5-15 bar)

Feed: 90⁰C → pretreated with VB tar to 335⁰C

Visbreaking Furnace:

Convection zone □ top □ to thermal efficiency. Radiation zone □ bottom tubes.

Avg. heat flow □ 22-30 kw/m²

Variables in visbreaker are feed rate, furnace transfer temperature, visbreaker tar quench to transfer line, fractionation pressure, fractionation top temperature, circulation, reflux flow, visbreaker tar quench to fractionator bottom, visbreaker tar quench to visbreaker tar stripper bottom, stabilizer temperature and pressure.

The purpose of visbreaking is to produce lower viscosity fuel oil.

Soaking drum is used to lengthen the feed residence time so that the furnace can operate at lower temperature. Soaker results in saving of energy because of the lower temperature with less coke tendency, larger gas oil yield

Advantages:

- 15% reduction in fuel oil;
- Larger running time between two decoking operations. coke deposit rate 3-4 times slower than in conventional units;
- Better selectivity towards gas and gasoline productivity;

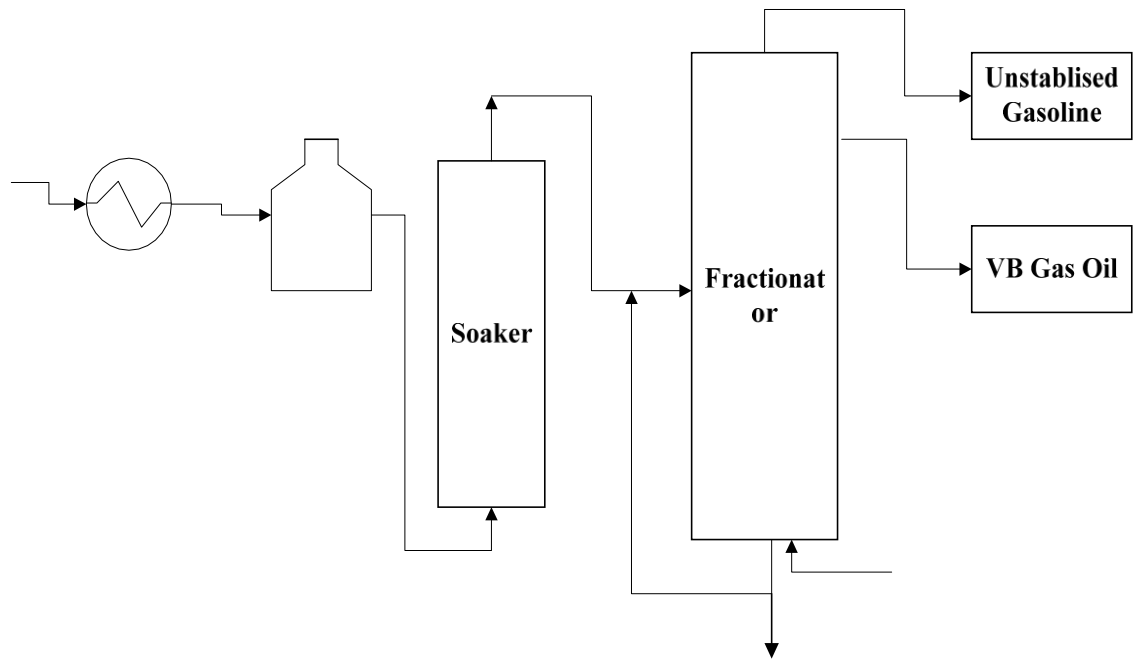


Figure 1 - Visbreaking with Soaker

In coil visbreaking process the desired cracking is achieved in the furnace at high temperature and the products of cracking are quenched and distilled in a downstream fractionator. Advances in visbreaker coil heater design now allows for the isolation of one or more heater passes for decoking, eliminating the need of shut the entire visbreaker down for furnace decoking. Integration of the coil visbreaking process with vacuum units is also being considered in many areas of the world.

Coking

Coking is very severe form of thermal cracking and converts the heaviest low value residue to valuable distillates and petroleum coke. Relatively severe cracking operations to convert residual oil products and represents the complete conversion of petroleum residues to coke and lighter product. Recycle is used to further convert heavy distillate fractions to lighter products Mechanism of coke formation: The colloidal suspension of the asphaltenes and resin compounds is distorted, resulting in precipitation of highly cross linked structure of amorphous coke. The compounds are also subjected to cleavage of the aliphatic groups.

Polymerisation and condensation of the free aromatic radicals, grouping a large number of these compounds to such a degree that dense high grade coke is eventually formed

The process involves thermal conversion of vacuum residue or other hydrocarbon residue resulting in fuel gas, LPG, naphtha, gas oil and coke and essentially a complete rejection of metals. Various types of coking processes are delayed coking, fluid coking and flexi coking.

Delayed coking process is used to crack heavy oils into more valuable light liquid products with less valuable gas and solid coke as byproducts. Although first delayed coking plant was built in 1930, however delayed coking process has been evolving for 78 years, the past few years have seen changes in feed stock that has major impact on the design and operation of delayed coking.

Delayed coking consists of thermal cracking of heavy residue in empty drum where deposition of coke takes place. The product yield and quality depends on the typed feedstock processed. Typical delayed coking consists of a furnace to preheat the feed, coking drum where the fractionation of the product takes place.

The feed is first preheated in furnace where the desired cooking temperature is achieved and fed to the coking drums normally installed in pairs where the cracking reaction takes place and the coke is deposited in the bottom of the reactor. The coke drums overhead vapour flows to the fractionating column where they are separated into overhead streams containing wet gas LPG and naphtha and two side gas oil streams.

Recycled stream from the fractionating column combines with the fresh feed in the bottom of the column and is further preheated in coke heaters and flows to the coke drums. When a coke drum is filled, the heated streams from the coke heated are sent to the other drum. Process flow diagram for delay coking is shown in Figure 1.

The reaction involved in delayed coking is partial vaporization and partial cracking, cracking of two vapour phase in the coke drum and successive cracking used polymerization of liquid phase resulting in formation of coke in the drum.

Feed: Vacuum residue, FCC residual, or cracked residue. Studies show that feedstock quality and severity on conversion impact the stability of visbreaker residue [1] Product: Gases, Naphtha, Fuel oil, Gas oil and Coke.

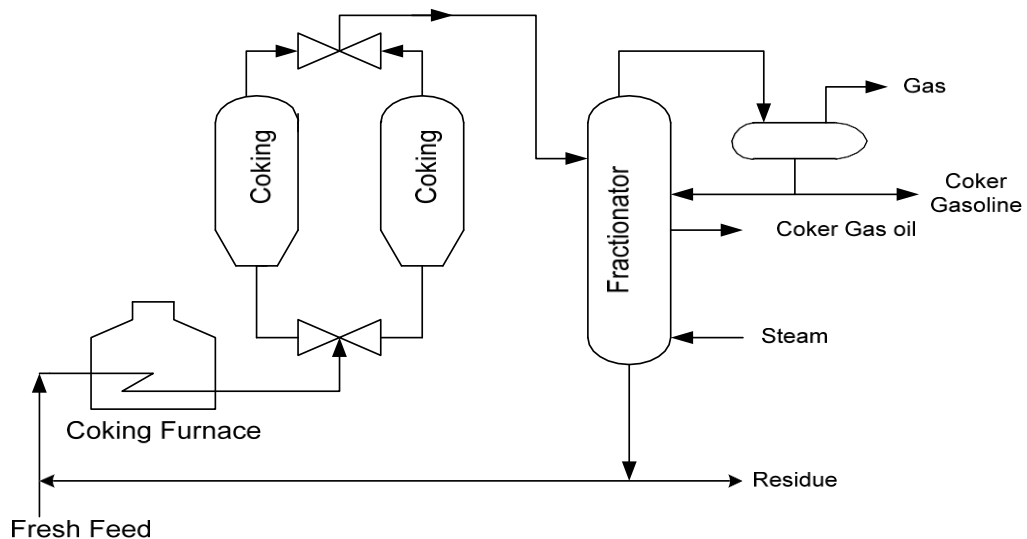


Figure 2 - Process Flow Chart of Delayed Coking

Operating Variables

Feed stocks variables: Characterisation factor, degree of reduction, conardson carbon, sulphur content, Metallic constituents. Low feed stock characterisation factor and high carbon residue increase coke yield and quality of gas oil end point.

Engineering Variables: Batch, Semi continuous or continuous, Capacity and size factors, Coke removal equipment, Coke handling, Storage and Transportation

Operating Variables: Various operating variables in delayed coking are temperature, pressure, recycle ratio, transfer temperature, and coke chamber pressure.

Higher temperature: Results in more vaporization of the inlet material causing low coke yield. A furnace outlet temperature of 485-505 °C is maintained.

High temperature results in hard coke while coke is soft when too low temperature is maintained.

Higher pressure: Results in an increase in coke and gas yields which is undesirable as basic objective is to improve the yield of distillation with less coke.

Higher recycle ratio: Results in higher coke and gas yields. Lower recycle ratio is always desirable for higher yield of liquid product.

Coke yield = $1.6 \text{ CCR}(\text{conardson carbon residue})$ Gas yield = $7.8 + .144 \times \text{CCR}$;

Naphtha yield = $11.29 + 0.343 \text{ CCR}$;

Gas yields = $110 - \text{coke} - \text{gas yield} - \text{naphtha yield}$;

Low feed stock characterization factor and high carbon residue increase coke yield and quality of gas oil end point.

Fluid Coking: Fluid coking is non-catalytic fluid bed process where residue is coked by spraying into a fluidized bed of hot, fine coke particles. Higher temperature with shorter contact time than delayed coking results in increased light and medium hydrocarbons with less cake generation. Shorter residence time can yield higher quantities of liquid less coke, but the product have lower value [4].

Flexi Coking: It is continuous process involves thermal cracking in a bed fluidized coke and gasification of the coke produced at 870°C . This process contains an additional step of gasification (Temp: The gases leaving the gasifier is low calorific value fuel gas at $800\text{-}1500 \text{ kcal/m}^3$ (4200 to 5000 kJ/std m^3 and is burned in the furnace or power plants). It can be applied to wide variety of feed stocks.

UOP UniflexTM Process [2]: It is high conversion, commercially proven technology, that processes low quality residue streams, like vacuum residue, to make very high quality distillate products. The process utilizes thermal cracking to

reduce molecular weight of the residue in the presence of hydrogen and a proven proprietary, nano sized catalyst to stabilize the cracked products and inhibit the formation of coke precursors. The main products from uniflex are naphtha and diesel with a yield of greater than 80 vol%.

REFERENCES

1. Catala, K.A., Karrs, M.S., Sieli, G., “Advances in delayed coking heat transfer equipment” Hydrocarbon Processing February 2009, p.45.
2. Haizmann, R.S., Hunt, P., Srinivas, A., Banerjee, S., “Maximize return from every barrel: Proven residue upgrading technology” J. of Petrofed, Jan-March 2012, Vol.11, p.38.
3. <http://www.exonmobil.com/refiningtechnologies>
4. Rana, M.S., Samano, V., Ancheyta, J., Diaz, J.A.I. “A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua”, Fuel, vol. 86, (9), June 2007, 1216- 1231.
5. Sarkar, S., Basak, T.K. “Heavy oil processing in IOCL Refineries”, Compendium 16. Technology meet, Feb 17-19, 2011.
6. Sieli, G.M., “Visbreaking the next generation” Foster wheeler publication, 1998.
7. Stratiev, D., Kirilov, K., Belchev, Z., Petkov, P., “How feed stocks affect visbreaker operations”, Hydrocarbon processing, June 2008,p.105.
8. Tondon, D., Dang, G.S, Garg M.O., “Visbreaking: a flexible process to reduce the pour point of heavy crude oils” J. of Petrotech society, June, 2007, p.44.

Приложение Б

(Программа расчета процесса термического крекинга)

```
unit Unit2;
interface
uses
  Windows, Messages, SysUtils, Variants, Classes, Graphics, Controls, Forms,
  Dialogs, StdCtrls, ComCtrls, ActnMan, ActnColorMaps;
type
  TForm2 = class(TForm)
    Button1: TButton;
    K1: TLabel; Label2: TLabel; Label3: TLabel; Label4: TLabel; Label5: TLabel; Label6: TLabel;
    Label7: TLabel; Label8: TLabel; Label9: TLabel; Label10: TLabel; Label11: TLabel; Edit1: TEdit; Edit2: TEdit;
    Edit3: TEdit; Edit4: TEdit; Edit5: TEdit; Edit6: TEdit; Edit7: TEdit; Edit8: TEdit; Edit9: TEdit; Edit10: TEdit;
    Edit11: TEdit; Memo1: TMemo; Edit12: TEdit; Edit13: TEdit; Edit14: TEdit; Edit15: TEdit; Edit16: TEdit;
    Label1: TLabel; Label12: TLabel; Label13: TLabel; Label14: TLabel; Label15: TLabel; PageControl1:
    TPageControl; TabSheet1: TTabSheet; TabSheet2: TTabSheet; Label16: TLabel; Label17: TLabel; Label18:
    TLabel; Label19: TLabel; Label20: TLabel; Label21: TLabel; Label22: TLabel; Label23: TLabel; Label24:
    TLabel; Label25: TLabel; Label26: TLabel; Label27: TLabel; Label28: TLabel; Label29: TLabel; Label30:
    TLabel; Label31: TLabel; Label32: TLabel; Label33: TLabel; Label34: TLabel; Label35: TLabel; Label36:
    TLabel; Label37: TLabel; Edit17: TEdit; Edit18: TEdit; Edit19: TEdit; Edit20: TEdit; Edit21: TEdit; Edit22:
    TEdit; Edit23: TEdit; Edit24: TEdit; Edit25: TEdit; Edit26: TEdit; Edit27: TEdit; Edit28: TEdit; Edit29: TEdit;
    Edit30: TEdit; Edit31: TEdit; Edit32: TEdit; Edit33: TEdit; Edit34: TEdit; Edit35: TEdit; Edit36: TEdit; Edit37:
    TEdit; Edit38: TEdit; Memo2: TMemo; Button2: TButton; TabSheet3: TTabSheet; RadioButton1:
    TRadioButton; RadioButton2: TRadioButton; RadioButton3: TRadioButton; GroupBox1: TGroupBox;
    Button3: TButton; Memo3: TMemo; Edit39: TEdit; Edit40: TEdit; Label38: TLabel; Label39: TLabel;
    GroupBox2: TGroupBox; RadioButton4: TRadioButton; RadioButton5: TRadioButton;
    procedure Button1Click(Sender: TObject);
    procedure Button2Click(Sender: TObject);
    procedure Button3Click(Sender: TObject);
  private
    { Private declarations }
  public
    { Public declarations }
  end;
var
  Form2: TForm2;
implementation
{$R *.dfm}
function f1(Cs0,Cm0,Ca0,Ck0,Cg0,k1,k2,k3,k4,k5,k6,k7,k8,k9,k10,t:real):real;
begin
  f1:=k3*Cm0+k4*Cs0+k9*Ca0;
end;
function f2(Cs0,Cm0,Ca0,Ck0,Cg0,k1,k2,k3,k4,k5,k6,k7,k8,k9,k10,t:real):real;
begin
  f2:=-k1*Cm0+k2*Cs0-k3*Cm0-k5*Cm0+k6*Ca0;
end;
function f3(Cs0,Cm0,Ca0,Ck0,Cg0,k1,k2,k3,k4,k5,k6,k7,k8,k9,k10,t:real):real;
```

```

begin
f3:=k1*Cm0-k2*Cs0-k4*Cs0*k7*Cs0+k8*Ca0;
end;
function f4(Cs0,Cm0,Ca0,Ck0,Cg0,k1,k2,k3,k4,k5,k6,k7,k8,k9,k10,t:real):real;
begin
f4:=k5*Cm0-k6*Ca0+k7*Cs0-k8*Ca0-k9*Ca0-k10*Ca0;
end;
function f5(Cs0,Cm0,Ca0,Ck0,Cg0,k1,k2,k3,k4,k5,k6,k7,k8,k9,k10,t:real):real;
begin
f5:=k10*Ca0;
end;
procedure TForm2.Button1Click(Sender: TObject);
var
Sum,Cs0,Cs,Cm0,Cm,Ca0,Ca,Ck0,Ck,Cg0,Cg,k1,k2,k3,k4,k5,k6,k7,k8,k9,k10,t,k01,k02,k03,k04,k05,k06,k07,k08,k09,hx,hk,h,k0:real;
begin
{k1:=strtofloat(Edit1.text);
k2:=strtofloat(Edit2.text);
k3:=strtofloat(Edit3.text);
k4:=strtofloat(Edit5.text);
k5:=strtofloat(Edit6.text);
k6:=strtofloat(Edit7.text);
k7:=strtofloat(Edit8.text);
k8:=strtofloat(Edit9.text);
k9:=strtofloat(Edit10.text);
k10:=strtofloat(Edit11.text);
t:=strtofloat(Edit4.text);
Cg0:=strtofloat(Edit12.text);
Cm0:=strtofloat(Edit13.text);
Cs0:=strtofloat(Edit14.text) ;
Ca0:=strtofloat(Edit15.text) ;
Ck0:=strtofloat(Edit16.text) ; }
k1:=0.0004;
k2:=0.003;
k3:=0.0001;
k4:=0.0001;
k5:=0.0007;
k6:=0.007;
k7:=0.002;
k8:=0.0001;
k9:=0.000035;
k10:=0.00162;
t:=120;
Cg0:=0;
Cm0:=67.6;
Cs0:=26.2;
Ca0:=6.2;
Ck0:=0;
h:=0; hx:=t/10; hk:=t; memo1.Clear;

```

```

memo1.lines.Add('t'+ ' '+Cg'+ ' '+Cm'+ ' '+Cs'+ ' '+Ca'+ ' '+Ck');
memo1.lines.Add(floattostr(h)+' '+floattostr(Cg0)+' '+floattostr(Cm0)+' '+floattostr(Cs0)+'
'+floattostr(Ca0)+' '+floattostr(Ck0));
repeat
Cg:=Cg0+h*f1(Cs0,Cm0,Ca0,Ck0,Cg0,k1,k2,k3,k4,k5,k6,k7,k8,k9,k10,t);
Cm:=Cm0+h*f2(Cs0,Cm0,Ca0,Ck0,Cg0,k1,k2,k3,k4,k5,k6,k7,k8,k9,k10,t);
Cs:=Cs0+h*f3(Cs0,Cm0,Ca0,Ck0,Cg0,k1,k2,k3,k4,k5,k6,k7,k8,k9,k10,t);
Ca:=Ca0+h*f4(Cs0,Cm0,Ca0,Ck0,Cg0,k1,k2,k3,k4,k5,k6,k7,k8,k9,k10,t);
Ck:=Ck0+h*f5(Cs0,Cm0,Ca0,Ck0,Cg0,k1,k2,k3,k4,k5,k6,k7,k8,k9,k10,t);
Sum:=Cg+Cm+Cs+Ca+Ck;
Cg:=Cg*100/Sum; Cm:=Cm*100/Sum; Cs:=Cs*100/Sum; Ca:=Ca*100/Sum; Ck:=Ck*100/Sum;
{ Cg0:=Cg; Cs0:=Cs; Ca0:=Ca; Cm0:=Cm; Ck0:=Ck; }
memo1.lines.Add(floattostr(h)+' '+floattostr(Cg)+' '+floattostr(Cm)+' '+floattostr(Cs)+'
'+floattostr(Ca)+' '+floattostr(Ck));
h:=h+hx;
until h>hk;
end;
procedure TForm2.Button2Click(Sender: TObject);
var
t111,t222,k12,k11,k22,k21,k31,k32,k41,k42,k51,k52,k61,k62,k71,k72,k81,k82,k91,k92,k101,k102,lk11,
lk12,lk21,lk22,lk31,lk32,lk41,lk42,lk51,lk52,lk61,lk62,lk71,lk72,lk81,lk82,lk91,lk92,lk101,
lk102,t1,t2,t11,t22,tg1,tg2,tg3,tg4,tg5,tg6,tg7,tg8,tg9,tg10,E1,E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,
E9,E10,k01,k02,k03,k04,k05,k06,k07,k08,k09,k010:real;
const R=8.314;
begin
k11:=strtofloat(Edit17.text);
k21:=strtofloat(Edit18.text);
k31:=strtofloat(Edit19.text);
k41:=strtofloat(Edit20.text);
k51:=strtofloat(Edit21.text);
k61:=strtofloat(Edit22.text);
k71:=strtofloat(Edit23.text);
k81:=strtofloat(Edit24.text);
k91:=strtofloat(Edit25.text);
k101:=strtofloat(Edit26.text);
t111:=strtofloat(Edit27.text);
k12:=strtofloat(Edit29.text);
k22:=strtofloat(Edit30.text);
k32:=strtofloat(Edit31.text);
k42:=strtofloat(Edit32.text);
k52:=strtofloat(Edit33.text);
k62:=strtofloat(Edit34.text);
k72:=strtofloat(Edit35.text);
k82:=strtofloat(Edit36.text);
k92:=strtofloat(Edit37.text);
k102:=strtofloat(Edit38.text);
t222:=strtofloat(Edit28.text);
t1:=t111+273;
t2:=t222+273;

```

```

lk11:=ln(k11); lk12:=ln(k12);
lk21:=ln(k21); lk22:=ln(k22);
lk31:=ln(k31); lk32:=ln(k32);
lk41:=ln(k41); lk42:=ln(k42);
lk51:=ln(k51); lk52:=ln(k52);
lk61:=ln(k61); lk62:=ln(k62);
lk71:=ln(k71); lk72:=ln(k72);
lk81:=ln(k81); lk82:=ln(k82);
lk91:=ln(k91); lk92:=ln(k92);
lk101:=ln(k101); lk102:=ln(k102);
t11:=1/t1; t22:=1/t2;
tg1:=ABS(lk11-lk12)/ABS(t11-t22);
tg2:=ABS(lk21-lk22)/ABS(t11-t22);
tg3:=ABS(lk31-lk32)/ABS(t11-t22);
tg4:=ABS(lk41-lk42)/ABS(t11-t22);
tg5:=ABS(lk51-lk52)/ABS(t11-t22);
tg6:=ABS(lk61-lk62)/ABS(t11-t22);
tg7:=ABS(lk71-lk72)/ABS(t11-t22);
tg8:=ABS(lk81-lk82)/ABS(t11-t22);
tg9:=ABS(lk91-lk92)/ABS(t11-t22);
tg10:=ABS(lk101-lk102)/ABS(t11-t22);
E1:=tg1*R; E2:=tg2*R;
E3:=tg3*R; E4:=tg4*R;
E5:=tg5*R; E6:=tg6*R;
E7:=tg7*R; E8:=tg8*R;
E9:=tg9*R; E10:=tg10*R;
k01:=k11/exp(-E1/t1/R); k02:=k21/exp(-E2/t1/R);
k03:=k31/exp(-E3/t1/R); k04:=k41/exp(-E4/t1/R);
k05:=k51/exp(-E5/t1/R); k06:=k61/exp(-E6/t1/R);
k07:=k71/exp(-E7/t1/R); k08:=k81/exp(-E8/t1/R);
k09:=k91/exp(-E9/t1/R); k010:=k101/exp(-E10/t1/R);
memo2.Clear;
memo2.lines.Add('Ea1='+floattostr(E1)+' '+'k01='+floattostr(k01));
memo2.lines.Add('Ea2='+floattostr(E2)+' '+'k02='+floattostr(k02));
memo2.lines.Add('Ea3='+floattostr(E3)+' '+'k03='+floattostr(k03));
memo2.lines.Add('Ea4='+floattostr(E4)+' '+'k04='+floattostr(k04));
memo2.lines.Add('Ea5='+floattostr(E5)+' '+'k05='+floattostr(k05));
memo2.lines.Add('Ea6='+floattostr(E6)+' '+'k06='+floattostr(k06));
memo2.lines.Add('Ea7='+floattostr(E7)+' '+'k07='+floattostr(k07));
memo2.lines.Add('Ea8='+floattostr(E8)+' '+'k08='+floattostr(k08));
memo2.lines.Add('Ea9='+floattostr(E9)+' '+'k09='+floattostr(k09));
memo2.lines.Add('Ea10='+floattostr(E10)+' '+'k010='+floattostr(k010));
end;
procedure TForm2.Button3Click(Sender: TObject);
var
tr,Sum,h,hx,hk,p1,p2,p3,p4,p5,p6,p7,p8,p9,p10,e1,e2,e3,e4,e5,e6,e7,e8,e9,e10,k1,k2,k3,k4,k5,k6,k7,k8,
k9,k10,Cg0,Cs,Cm,Ck,Ca,Cg,Cs0,Cm0,Ca0,Ck0,temp,t,R:real;
begin
R:=8.314;

```

```

tr:=strtofloat(Edit39.text);
t:=strtofloat(Edit40.text);
temp:=tr+273;
if RadioButton4.Checked then
begin
  Cg0:=0;
  Cm0:=70.3;
  Cs0:=24.5;
  Ca0:=5.2;
  Ck0:=0;
  if RadioButton1.Checked then
  begin e1:=18356.5392145071; p1:=0.027554823770664;
  e2:=102432.404931476; p2:=157249.625122566;
  e3:=68980.4704017529; p3:=19.2684892497781;
  e4:=135174.943543482; p4:=934260.269406131;
  e5:=28755.7351914012; p5:=0.0239123895361904;
  e6:=113199.009516338; p6:=905200.334668843;
  e7:=60999.9839453333; p7:=51.0810698691259;
  e8:=85300.0184314036; p8:=1455.12389100782;
  e9:=95533.2892464978; p9:=798.455331683254;
  e10:=41600.0137673946; p10:=4.10244872983046;
  end;
  if RadioButton2.Checked then
  begin e1:=51320.31936; e2:=34829.73303; e3:=76915.38539; e4:=88018.43918;
  e5:=26333.80967; e6:=75671.09394; e7:=89391.58824; e8:=70867.17359;
  e9:=42119.39336; e10:=12030.66557;
  p1:=6.226400393; p2:=2.315402858; p3:=61.31429604; p4:=68.61614032;
  p5:=0.011187618; p6:=1906.015854; p7:=5690.885082; p8:=131.8655625;
  p9:=0.110436632; p10:=0.031448563;
  end;
  if RadioButton3.Checked then
  e1:=28533.902792836; p1:=0.0129655672663218;
  e2:=35856.6672991435; p2:=3.09846648570878;
  e3:=64488.168637657; p3:=5.21810734363082;
  e4:=62688.1861271118; p4:=1.62346642885817;
  e5:=86228.7425248532; p5:=107.55486524136;
  e6:=86228.7425248532; p6:=16869.2146203079;
  e7:=84763.482039398; p7:=7337.52521990498;
  e8:=86228.7311384363; p8:=16755.9728635649;
  e9:=86228.7425248532; p9:=169.824365246177;
  e10:=72101.4543574516; p10:=724.712506855113;
  begin end;
end;
  if RadioButton5.Checked then
  begin
    Cg0:=0;
    Cm0:=67.6;
    Cs0:=26.2;
    Ca0:=6.2;

```

```

Ck0:=0;
if RadioButton1.Checked then
begin e1:=110604.751980802; p1:=18786.6447254759;
e2:=70495.9064518012; p2:=403.141950396103;
e3:=122818.41829288; p3:=99287.7064442003;
e4:=115183.557996622; p4:=22737.2135031753;
e5:=41078.3036110843; p5:=0.30596730802994;
e6:=147386.096535457; p6:=35965984.1535485;
e7:=40723.1406122961; p7:=0.779155841721172;
e8:=121550.205348691; p8:=227993.437549898;
e9:=86228.7425248532; p9:=362.291413110622;
e10:=40393.8138541892; p10:=2.95875349610333;
end;
if RadioButton2.Checked then
begin
E1:=86228.7425248532; p1:=900.069135804736;
E2:=91229.3151893071; p2:=21851.3290369284;
E3:=106100.063231511; p3:=7873.09880182383;
E4:=119013.879791458; p4:=95263.6632071003;
E5:=45087.1766984965; p5:=0.542819996395102;
E6:=86228.7425248532; p6:=798.174516657026;
E7:=82696.9332891323; p7:=858.754975832733;
E8:=68486.1500653602; p8:=29.2831045256992;
E9:=133143.045837133; p9:=145751.140118013;
E10:=40512.1616482885; p10:=4.98704366963877;
end;
if RadioButton3.Checked then
E1:=10538.5215000364; p1:=0.00305971370112704;
E2:=160414.606977809; p2:=2255972360.51401;
E3:=101412.870362843; p3:=3185.22270614693;
E4:=213599.050876063; p4:=8120572940551.07;
E5:=6039.27716671011; p5:=0.00128361199528809;
E6:=144182.895668298; p6:=12281955.3122948;
E7:=60271.3045364861; p7:=22.6247155126931;
E8:=96053.934513338; p8:=1131.90619585454;
E9:=86228.7425248532; p9:=59.4385278361612;
E10:=51449.669161262; p10:=33.3735704074534;
begin end;
end;
k1:=p1*exp(-e1/temp/R); k2:=p2*exp(-e2/temp/R);
k3:=p3*exp(-e3/temp/R); k4:=p4*exp(-e4/temp/R);
k5:=p5*exp(-e5/temp/R); k6:=p6*exp(-e6/temp/R);
k7:=p7*exp(-e7/temp/R); k8:=p8*exp(-e8/temp/R);
k9:=p9*exp(-e9/temp/R); k10:=p10*exp(-e10/temp/R);
memo3.Clear;
memo3.lines.Add('k1='+floattostr(k1)+' '+'k2='+floattostr(k2));
memo3.lines.Add('k3='+floattostr(k3)+' '+'k4='+floattostr(k4));
memo3.lines.Add('k5='+floattostr(k5)+' '+'k6='+floattostr(k6));
memo3.lines.Add('k7='+floattostr(k7)+' '+'k8='+floattostr(k8));

```

```

memo3.lines.Add('k9='+floattostr(k9)+' '+'k10='+floattostr(k10));

memo3.lines.Add('t+' '+'Cg+' '+'Cm+' '+'Cc+' '+'Ca+' '+'Ck');
h:=0; hx:=t/10; hk:=t;
repeat

Cg:=Cg0+h*f1(Cs0,Cm0,Ca0,Ck0,Cg0,k1,k2,k3,k4,k5,k6,k7,k8,k9,k10,t);
Cm:=Cm0+h*f2(Cs0,Cm0,Ca0,Ck0,Cg0,k1,k2,k3,k4,k5,k6,k7,k8,k9,k10,t);
Cs:=Cs0+h*f3(Cs0,Cm0,Ca0,Ck0,Cg0,k1,k2,k3,k4,k5,k6,k7,k8,k9,k10,t);
Ca:=Ca0+h*f4(Cs0,Cm0,Ca0,Ck0,Cg0,k1,k2,k3,k4,k5,k6,k7,k8,k9,k10,t);
Ck:=Ck0+h*f5(Cs0,Cm0,Ca0,Ck0,Cg0,k1,k2,k3,k4,k5,k6,k7,k8,k9,k10,t);
Sum:=Cg+Cm+Cs+Ca+Ck;
Cg:=Cg*100/Sum; Cm:=Cm*100/Sum; Cs:=Cs*100/Sum; Ca:=Ca*100/Sum; Ck:=Ck*100/Sum;
{ Cg0:=Cg; Cs0:=Cs; Ca0:=Ca; Cm0:=Cm; Ck0:=Ck; }
memo3.lines.Add(floattostr(h)+' '+'floattostr(Cg)+' '+'floattostr(Cm)+' '+'floattostr(Cs)+'
'+'floattostr(Ca)+' '+'floattostr(Ck));
h:=h+hx;
until h>hk;
end;
end.

```