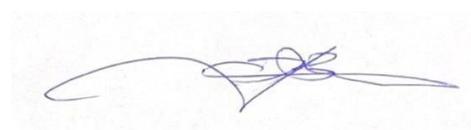


На правах рукописи



ЗУБЕР ВИТАЛИЙ ИГОРЕВИЧ

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ
ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

2.6.12. – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Уфа – 2022

Работа выполнена на кафедре «Технология нефти и газа» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Нигматуллин Ришат Гаязович

Официальные оппоненты **Тыщенко Владимир Александрович**,
доктор технических наук, доцент,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Самарский государственный
технический университет» /заведующий
кафедрой «Химическая технология переработки
нефти и газа»

Махмудова Любовь Ширваниевна,
доктор технических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Грозненский государственный
нефтяной технический университет имени
академика М.Д. Миллионщикова» / заведующий
кафедрой «Химическая технология нефти и
газа»

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Астраханский государственный
технический университет»

Защита диссертации состоится «22» февраля 2023 года в 11:00 на заседании диссертационного совета 24.2.428.02 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат разослан « ___ » _____ 2023 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Бадикова Альбина Дарисовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Функционирование мировой нефтеперерабатывающей промышленности происходит в постоянно меняющихся условиях. Повышаются требования к качеству продуктов нефтепереработки, уменьшается потребность в тяжелых топливах, снижается качество сырья. Все это сдерживает развитие мировой нефтепереработки, и особое значение приобретает глубокая переработка нефтяного сырья с использованием вторичных процессов. Ключевым фактором глобальной конкурентоспособности становится технологическая оснащенность, в то время как старые мощности сокращаются или переводятся на обслуживание внутренних рынков. Вместе с тем, увеличивающаяся конкуренция в области горюче-смазочных материалов и современные стандарты создают потребность в увеличении глубины нефтепереработки, повышении качества выпускаемых топлив, масел, пеков и кокса. Главные тренды в отечественной перерабатывающей промышленности: уменьшение объемов производства темных нефтепродуктов и мазута, сокращение невостребованных производственных мощностей; модернизация существующих и строительство новых установок с конверсионными и гидрооблагораживающими процессами. Перерабатывающие предприятия сохраняют планы по инвестициям. Если эти планы будут осуществлены, к 2025 году промышленность России в сфере переработки нефти будет иметь возможности для достижения передовых позиций в мире, а значит, увеличит конкурентный потенциал на мировых рынках нефтепродуктов. Тем не менее, для выполнения планов потребуются серьезные вложения денежных средств: более 50 млрд. долларов. В обстоятельствах внешнеполитической и экономической напряженности в России и изменчивости мировых цен на нефтепродукты привлечение таких значительных инвестиций может быть довольно сложным. Одновременно увеличивается конкуренция на рынках углеводородов, что, в современных условиях, делает разработку новых технологий переработки нефти и тяжёлых

нефтяных остатков с использованием комплексных соединений критически необходимой.

Данная диссертационная работа направлена на продолжение работ по совершенствованию процессов переработки нефти и тяжёлых нефтяных остатков в современных условиях рынка, что определяет ее актуальность.

Степень разработанности темы исследования

Большой вклад в изучение проблемы переработки нефти и тяжёлых нефтяных остатков внесли отечественные ученые Менделеев Д.И., Зелинский Н.Д., Гуревич Л.Г., Черножуков Н.И., Сюняев З.И., Гимаев Р.Н. и другие, а также многие зарубежные ученые. В их работах отражены результаты, позволяющие решать задачи того времени. Диссертационная работа направлена на продолжение работ по совершенствованию процессов переработки нефти и тяжёлых нефтяных остатков, что и обуславливает актуальность данной работы.

Цель диссертационной работы: Разработка технологии очистки и переработки нефти, тяжёлых нефтяных остатков с использованием комплексных соединений. Реализация цели диссертационной работы осуществляется путем постановки и решения следующих основных задач:

1. Разработать регенерируемый многофункциональный катализаторный комплекс (МФК) для очистки нефти, нефтяных фракций и переработки тяжёлых нефтяных остатков;
2. Провести сравнительный анализ действия МФК на результаты очистки нефти и нефтяных фракций;
3. Разработать способы очистки лёгких нефтяных фракций от сернистых соединений и непредельных углеводородов МФК;
4. Разработать способ дезодорации лёгких нефтяных фракций;
5. Подобрать оптимальные условия окисления трудноудаляемых сераорганических соединений нефтяных фракций пероксидом водорода и озонкислородной смесью;
6. Разработать технологию регенерации отработанного МФК экстракцией растворителем;

7. Разработать технологию переработки тяжёлых нефтяных остатков с применением МФК и получением лёгких углеводородных фракций, битума, пека;

8. Разработать рациональную схему переработки нефти и тяжёлых нефтяных остатков с применением МФК, включающую его регенерацию и утилизацию.

Научная новизна

1. Разработаны МФК с оптимальным содержанием хлоридов металлов, определены их преимущества перед существующими катализаторными комплексами и очистными реагентами при испытаниях;

2. Впервые показана возможность использования МФК в процессах: очистки нефти, вторичных бензинов от сераорганических, асфальто-смолистых соединений и непредельных углеводородов; очистки нефти и газойля каталитического крекинга от полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и тяжёлых металлов; переработки тяжёлых нефтяных остатков;

3. Разработана, с использованием МФК и процесса депарафинизации, технология получения из нефтяной фракции 420-500 °С базового масла с высокими показателями качества;

4. Разработана технология регенерации отработанного МФК путём экстракции смешанным растворителем, состоящим из 50 % нефрас 80/120 и 50 % толуола, с получением из полученного экстракта основы для смазочных материалов, обладающей высокотемпературными и противоизносными свойствами.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Подобраны параметры технологических режимов процессов: деасфальтизации и деметаллизации нефти; очистки лёгкого газойля каталитического крекинга от сераорганических соединений, непредельных углеводородов и ПАУ; переработки тяжёлых нефтяных остатков с применением МФК; депарафинизации масла из нефтяной фракции 420-500 °С; регенерации

отработанного МФК смешанным растворителем с получением базового масла, основы для смазочных материалов; утилизации отработанного МФК;

2. Разработана технология дезодорации лёгких углеводородных нефтяных фракций озono-кислородной смесью и пероксидом водорода в присутствии МФК;

3. Предложена рациональная схема переработки нефти и тяжёлых нефтяных остатков на НПЗ с применением МФК.

Методология и методы исследований

Методология исследований: изучение состава и характеристик углеводородного сырья, способов его переработки, определение возможности получения качественных нефтепродуктов. Были использованы современные методы анализа, расчетов, оптимизации режимов переработки нефти и нефтепродуктов с использованием специализированного, поверенного лабораторного и стендового оборудования.

Положения, выносимые на защиту

1. Состав МФК на основе хлоридов металлов для: очистки нефти от сераорганических и асфальто-смолистых соединений, дeметаллизации; очистки вторичных бензинов от сераорганических соединений и непредельных углеводородов; очистки лёгкого газойля каталитического крекинга от ПАУ; переработки тяжёлых нефтяных остатков;

2. Влияние температуры и времени окисления на показатели качества битума и пека при переработке тяжёлых нефтяных остатков;

3. Способы регенерации и утилизации отработанного МФК после очистки нефти и переработки тяжёлых нефтяных остатков;

4. Способ дезодорации лёгких нефтяных фракций озono-кислородной смесью и пероксидом водорода в присутствии МФК;

5. Рациональная схема переработки нефти и нефтяных остатков на НПЗ с применением МФК.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов достигается путем использования основных физических закономерностей, использования сырья с действующих установок нефтеперерабатывающих заводов, современного лабораторного оборудования и стендов. Полученные образцы нефтепродуктов анализировались по ГОСТ и ASTM.

Основные положения и результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на научно-практических конференциях и симпозиумах: I Международная научно-практическая конференция «Булатовские чтения» 31 марта 2017 г. (г. Краснодар); Научный симпозиум «Урбозэкология» 20 сентября 2017 г. (г. Самара).

Публикации

Результаты исследований, полученные в рамках выполнения работы, были представлены в 13 публикациях, включая 3 патента РФ и 8 научных статей в рецензируемых изданиях из перечня ВАК РФ.

Структура и объем диссертации

Работа включает в себя введение, 4 главы, заключение, список литературы, включающий 137 наименований и приложения. Работа изложена на 154 стр., включает 22 рисунка и 40 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана важность совершенствования процессов глубокой переработки нефтяного сырья, приведены основные положения, выносимые на защиту, цель, задачи, практическая ценность и научная новизна работы.

Первая глава посвящена анализу современного состояния нефтеперерабатывающей отрасли, процессов переработки нефти, к которой, в современных условиях санкций и резкого снижения объемов экспортируемой за рубеж нефти, предъявляются новые требования; организации процессов переработки нефти и тяжёлых нефтяных остатков. Это позволило установить цель диссертационной работы и перспективные направления исследований по

разработке и совершенствованию технологий переработки нефти и тяжёлых нефтяных остатков.

Во второй главе приведены методы исследования, лабораторное оборудование, используемые при выполнении работы, даны характеристики сырья и реагентов. В качестве объектов исследования использовали западно-сибирскую нефть, лёгкие нефтяные фракции АО «Новокуйбышевский НПЗ» и тяжёлые нефтяные остатки АО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-МНПЗ».

Анализ сырья и полученных нефтепродуктов проводили в соответствии со стандартными методиками. Физико-химические характеристики сырья приведены в Таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика образцов нефти и лёгких нефтяных фракций

Наименование продуктов	Западно-сибирская нефть	Бензин коксования	Керосиновая фракция	Дизельная фракция	Лёгкий газойль каталитического крекинга
Плотность при 20 °С, кг/м ³	850,1	719,0	774,0	865,0	961,4
Содержание серы, масс. %	1,58	0,55	0,20	1,02	0,66
Содержание металлов, мг/кг					
Fe	2,37				
Zn	1,10				
V	19,80				
Ni	10,40				
Вязкость кинематическая, мм ² /с: при 20 °С при 100 °С	8,48	-	1,30	4,70	
					3,28
Показатель преломления при 50 °С	1,4827				
Содержание углеводородов, масс. %					
Ароматические		8,5			
Непредельные		32,8			
Парафиновые		42,3			
Нафтеновые		16,3			
НК, °С		40	145	184	268
КК, °С		180	280	358	458

Очистку, окисление и термообработку сырья, регенерацию отработанных катализаторных комплексов проводили в лабораторных условиях по разработанным методикам. Сераорганические соединения, содержащиеся в нефти и нефтяных фракциях, окисляли пероксидом водорода (27% масс.). В качестве катализаторов окисления использовали ацетон, муравьиную кислоту и рапсовое масло. Окисление проводили при температуре 60 °С в течение 40 минут в реакторе с мешалкой. Количество катализатора – 1 % масс., пероксида водорода – 4% масс. Сераорганические соединения фракции 420–500 °С и рафината, экстрагированного из отработанного МФК, окисляли озонкислородной смесью при температуре 70 °С. Для оценки избирательности МФК по отношению к различным соединениям серы провели экстракцию модельной смеси изооктана (90% масс.) и н-гептана (10% масс.), содержащих тиофен и дибутилсульфид по 0,2% масс. Экстракцию осуществляли в пропорции МФ: сырьё 1,5 : 1 при температуре 40 °С. Эффективность процесса экстракции оценивали по степени извлечения органических соединений серы в % масс.

Для деасфальтизации исходной и окисленной нефти брали 2,5% масс. катализаторного комплекса на сырьё. Нефть и нефтяные фракции перемешивали с катализаторным комплексом в течение 15–30 минут, в зависимости от вязкости сырья. Разделение очищенного сырья и асфальта происходит в течение 25–30 минут.

Экстракцию лёгкого газойля каталитического крекинга и окисленной фракции 420-500 °С проводили в трёхгорлой колбе с мешалкой. Соотношение комплекса и сырья поддерживали на уровне 1 : 1. Температуру в трёхгорлой колбе поддерживали около 80 °С. Время перемешивания – 30 мин, отстой – 20 мин. Верхнюю фазу, образовавшуюся в колбе, отделяли от МФК декантацией при 70 °С. Групповой химический состав полученных углеводородов определялся адсорбционным методом ВНИИ НП, на силикагеле марки АСК.

Депарафинизацию рафината из окисленной фракции 420-500 °С проводили смешанным растворителем метилэтилкетон – толуол при температуре минус 20 °С. Трибологические характеристики масляных фракций определяли на

четырёхшариковой машине трения ЧМТ-1. Окисление образцов гудрона проводили воздухом, с расходом 8 литров в минуту на кг гудрона, при температурах 200–230 °С в течение от 10800 до 118800 секунд.

В третьей главе исследовали и провели сопоставительную оценку эффективности очистки дизельной фракции и нефтяной фракции 420–500 °С серной кислотой, растворителем и комплексообразующими реагентами при соотношении 10 : 1 и N- метилпироллидоном при соотношении 1 : 1 (Таблица 2).

Таблица 2 – Характеристика образцов тяжёлых нефтяных фракций

Характеристика сырья	Сырьё		
	Фракция 420–500 °С из западно-сибирской нефти	Остаток висбрекинга	Тяжёлый газойль каталитического крекинга
Плотность, кг/м ³	901,2	997,2	1029,1
Коксуемость, %	-	-	9,26
Показатель преломления при 50 °С	1,5114	-	-
Содержание серы, масс. %	2,10	2,83	0,72
Вязкость кинематическая, мм ² /с: при 100 °С при 40 °С	7,05	75,85	10,10
	59,30	-	-
Начало кипения, °С	-	189	268

Показано, что серная кислота, алюминат натрия и пента-карбонил железа обладают низкой очистной активностью и плохо фильтруются. Более 30 мин. требуется для отделения очищенных углеводородов от комплекса после обработки дизельной фракции и фракции 420–500 °С хлорным железом. При обработке фракции 420–500 °С хлористым цинком и хлористым алюминием фракция легко отделяется от комплекса, легко фильтруется и имеет светло-жёлтый цвет.

Результаты адсорбционного разделения и цвета полученных продуктов представлены в Таблице 3.

Таблица 3 – Углеводородный состав нефтепродуктов, полученных очисткой фракции 420–500°С хлористым алюминием

Фракция	Углеводороды, %				Смолы, %	Цвет фракций
	Парафи- но-наф- теновые	Ароматические				
		Легкие	Средние	Тяжелые		
Неочищен- ная	44,4	14,7	14,3	24,1	4,3	корич- невый
Очищенная хлористым цинком	54,6	17,2	11,5	13,3	3,4	светло- жёлтый
Очищенная хлористым алюминием	62,3	17,8	12,9	4,7	2,3	светло- жёлтый

Из Таблицы 3 видно, как групповой углеводородный состав и цвет очищенной фракции меняется в зависимости от активности комплексообразующего реагента. Для получения катализаторного комплекса выбрали хлористый цинк и хлористый алюминий.

Известно, что в органических растворителях галогениды металлов растворяются за счет эффекта координации с металлами. В катализаторный комплекс при температурах 40–80 °С в качестве растворителя вводили бензиновые, керосиновые и дизельные фракции, окисленные пероксидом водорода, диэтиловый эфир, этиловый спирт, толуол, пропионовую кислоту. Диэтиловый эфир и этиловый спирт снижают очистные свойства хлористого цинка и хлористого алюминия. Катализаторный комплекс, полученный реакцией комплексообразования хлористый цинка, диалкилдитиофосфата цинка и пропионовой кислоты использовали для очистки вторичных бензинов. По результатам исследований и проведённых испытаний, наиболее эффективный катализаторный комплекс, обладающий свойствами многофункциональности и регенерируемости, получен реакцией комплексообразования 70 % масс. хлористого алюминия, 28 % масс. диалкилдитиофосфата цинка и 2 % масс. окисленной керосиновой фракции. МФК представляет собой однородную коричневую жидкость с плотностью 1250 кг/м³ при 20 °С. Благодаря оптимально

подобранному соотношению хлористого алюминия, диалкилдитиофосфата цинка и окисленной керосиновой фракции, содержащей сульфоксиды и сульфоны, обладает меньшей коррозионной активностью и сохраняет работоспособность при многократной очистке нефти и нефтяных фракций по сравнению с другими разработанными нами катализаторными комплексами.

В четвёртой главе приведены результаты исследования деасфальтизации, деметаллизации нефти, очистки вторичного бензина, лёгкого газойля каталитического крекинга, нефтяной фракции 420–500 °С, переработки тяжёлых нефтяных остатков.

С использованием МФК провели: очистку катализаторным комплексом западно- сибирской нефти и нефти, в которой сераорганические соединения предварительно окисляли пероксидом водорода; экстракцию фракции 420–500 °С, полученной из исходной фракции нефти, фракции 420–500 °С из окисленной нефти, лёгкого и тяжёлого газойлей каталитического крекинга, остатка висбрекинга.

Исходную нефть, очищенную катализаторным комплексом, очищенную катализаторным комплексом окисленную нефть и фракцию 340–540 °С + гудрон, окисленную, очищенную катализаторным комплексом в количестве 2,5 % масс. на смесь, фракционировали на аппарате АРН-2. Результаты фракционирования представлены в Таблице 4.

Таблица 4 – Результаты фракционирования исходной нефти, нефти очищенной катализаторным комплексом и очищенной катализаторным комплексом окисленной нефти

Фракция	Нефть, % масс.	Нефть, очищенная катализа- торным комплексом, % масс.	Нефть окисленная, очищенная катализа- торным комплексом, % масс.	Фракция 340– 540 °С + гудрон, окисленная, очищенная катализаторным комплексом, % масс.
1	2	3	4	5
Бензиновая	18,5	20,7	19,2	1,2

1	2	3	4	5
Керосиновая	9,7	14,0	15,5	2,3
Дизельная	20,4	22,8	22,1	3,4
340–420 °С	7,3**	9,0	8,9	8,3
420–500 °С	18,4**	16,9	16,7	11,6
500–540 °С	5,8**	7,4	7,6	6,3
Гудрон (остаток)	18,6**	0,8	0,9	10,5
Асфальт		6,8	7,2	4,8
Потери	1,4	1,6	1,9	1,7
	100,0	100,0	100,0	50,1*

* Количество фракции 340-540 °С + гудрон от исходной нефти в соотношении

** 1,7 : 1,0

Таблица 5 – Показатели содержания металлов в нефти

Содержание металлов, мг/кг	До очистки	После очистки окисленной нефти
Fe	2,37	0,81
Zn	1,10	0,46
V	19,80	12,40
Ni	10,40	6,30

Показатели качества бензиновой, керосиновой и дизельной фракций из исходной нефти приведены в Таблице 6.

Таблица 6 – Показатели качества бензиновой, керосиновой и дизельной фракций из исходной нефти

Показатели качества	Бензиновая фракция	Керосиновая фракция	Дизельная фракция
1	2	3	4
Плотность при 20 °С, кг/ м ³	738	820	858
Вязкость кинематическая, мм ² /с			
при 20 °С	0,82	3,17	-
при 40 °С	-	-	4,27
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	-	-	32
Фракционный состав:			
НК, °С	45	159	208
10 %, °С	102	193	223

1	2	3	4
50 %, °С	125	245	324
90 %, °С	167	299	352
КК, °С	185	317	359
Содержание серы, % масс.	0,06	0,49	1,02
Показатель преломления: при 20°С при 50 °С	1,4182 -	1,4612 -	- 1,4864

Показатели качества бензиновой, керосиновой фракций и фракции 340–420 °С из нефти, очищенной катализаторным комплексом нефти и из очищенной катализаторным комплексом окисленной нефти приведены в Таблицах 7, 8, 9.

Таблица 7 – Показатели качества бензиновых фракций из нефти, очищенной катализаторным комплексом нефти и из очищенной катализаторным комплексом окисленной нефти

Показатели качества	Бензиновая фракция		
	Из нефти	Из нефти, очищенной катализаторным комплексом	Из окисленной нефти, очищенной катализаторным комплексом
Плотность при 20 °С, кг/м ³	738	730	734
Вязкость кинематическая, мм ² /с, при 20 °С	0,82	0,75	0,78
Фракционный состав:			
НК, °С	45	45	46
10 %, °С	102	83	78
50 %, °С	125	115	123
90 %, °С	167	162	168
КК, °С	185	188	192
Содержание серы, % масс.	0,052	0,028	0,015
Показатель преломления при 20 °С	1,4182	1,4168	1,4180

Показатели качества бензиновых фракций из очищенной нефти выше, чем у фракций из исходной нефти (Таблица 7).

Показатели качества, керосиновых фракций из очищенной нефти выше, чем у фракций из исходной нефти (Таблица 8).

Таблица 8 – Показатели качества керосиновых фракций из нефти, очищенной катализаторным комплексом нефти и из очищенной катализаторным комплексом окисленной нефти

Показатели качества	Керосиновая фракция		
	Из нефти	Из нефти, очищенной катализаторным комплексом	Из окисленной нефти, очищенной катализаторным комплексом
Плотность при 20 °С, кг/м ³	820	817	823
Вязкость кинематическая, мм ² /с, при 20 °С	3,17	3,80	4,00
Фракционный состав:			
НК, °С	159	179	182
10 %, °С	193	203	214
50 %, °С	245	247	252
90 %, °С	299	302	314
КК, °С	317	328	333
Содержание серы, % масс.	0,47	0,35	0,23
Показатель преломления при 20 °С	1,4612	1,4604	1,4602

Таблица 9 – Физико-химические свойства фракции 340–420 °С из нефти, очищенной катализаторным комплексом нефти и очищенной катализаторным комплексом окисленной нефти

Показатели качества	Фракция 340–420 °С		
	Из нефти	Из нефти, очищенной катализаторным комплексом	Из окисленной нефти, очищенной катализаторным комплексом
Плотность при 20 °С, кг/м ³	896,3	901,2	908,0
Вязкость кинематическая при 40 °С, мм ² /с	27,2	25,1	24,6
при 100 °С, мм ² /с	4,60	4,45	4,41
Температура плавления, °С	23	25	26
Содержание серы, %	1,63	0,81	0,56
Показатель преломления при 50 °С	1,4985	1,4890	1,4886

Показатели качества фракций 420–500 °С из очищенной нефти выше, чем у фракций из исходной нефти (Таблица 9).

Фракцию 420–500 °С из исходной нефти окислили озоно-кислородной смесью, экстрагировали с использованием МФК. Рафинат депарафинировали, получили депарафинированное масло с низким содержанием серы (0,5 %) и высоким индексом вязкости (88).

Провели экстракцию окисленного лёгкого газойля каталитического крекинга от полициклических ароматических, непредельных углеводородов и трудноудаляемых сераорганических соединений с использованием МФК.

Материальный баланс и качественная характеристика исходного и очищенного окисленного лёгкого газойля приведены в Таблице 10.

Таблица 10 – Качественная характеристика лёгкого каталитического газойля исходного и очищенного каталитическим комплексом

Показатели качества	Лёгкий газойль каталитического крекинга	Очищенный лёгкий газойль каталитического крекинга
Выход от сырья, % масс.	-	93
Вязкость кинематическая при 100 °С, мм ² /с	3,28	2,50
Анилиновая точка, °С	-	68
Содержание углеводородов, % масс.:		
Парафино-нафтеновых	16,3	19,0
Лёгких ароматических	0,2	12,0
Средних ароматических	45,3	66,3
Тяжёлых ароматических	38,2	2,7
В том числе непредельные углеводороды	11,4	3,5
Содержание серы, % масс.	0,66	0,40
Показатель преломления при 20 °С	1,560	1,525

Из таблицы видно, что МФК избирательно очищает окисленный лёгкий газойль каталитического крекинга от ПАУ, непредельных углеводородов и сераорганических соединений.

Провели полимеризацию вторичных бензинов каталитическим комплексом, полученным реакцией комплексообразования хлористого цинка,

пропионовой кислоты и лёгких парафиновых углеводородов. Из бензина коксования получили фракции, масс.: бензиновые – 65,1 %; керосиновые – 23,4 %; дизельные – 11,5 %. Исследовали растворители для регенерации отработанного МФК (Таблица 11).

Таблица 11 – Результаты исследования эффективности растворителей для регенерации отработанного МФК

Растворитель	Выход рафината, % масс.	Содержание серы в рафинате, % масс.
Нефрас 80/120	48	0,08
Толуол	52	0,06
Нефрас : Толуол (50 : 50)	54	0,03

Для регенерации отработанного МФК использовали растворители Нефрас 80/120, толуол и смесь Нефраса 80/120 с толуолом при соотношении 50 : 50 по объёму. Лучшие результаты регенерации отработанного комплекса получены при соотношении комплекс : регенерируемая смесь 1 : 1,5 (об.).

В ходе регенерации отработанного МФК после очистки фракции 420–500 °С получается рафинат, показатели качества которого приведены в Таблице 12.

Таблица 12 – Показатели качества рафината

Показатель	Значение
Вязкость кинематическая при 40 °С, мм ² /с	82
Содержание серы, % масс.	10,4
Плотность, кг/м ³	920
Температуры кипения, °С	500-540

Сераорганические соединения, содержащиеся в рафинате, окислили до сульфоксидов и сульфонов. Трибологические характеристики рафината и оксидата рафината представлены в Таблице 13.

Результаты испытания на ЧМТ-1 свидетельствуют, что оксидат обладает высокотемпературными и противоизносными свойствами.

Таблица 13 – Трибологические характеристики рафината и оксидата рафината

Показатели качества	Рафинат	Оксидат рафината	Оксидат+1% углекаркаса
Трибологические характеристики:			
- индекс задира, Н	320	458	524
- показатель износа при осевой нагрузке 392 Н при температуре 100 °С, мм	0,60	0,52	0,47
- нагрузка сваривания при температуре 150°С, Н	1980	2460	2800

Разработали способ утилизации отработанного МФК вовлечением в гудрон при получении битума. Время окисления и качество полученных битумов приведены в Таблицах 14 и 15.

Таблица 14 – Время окисления гудрона

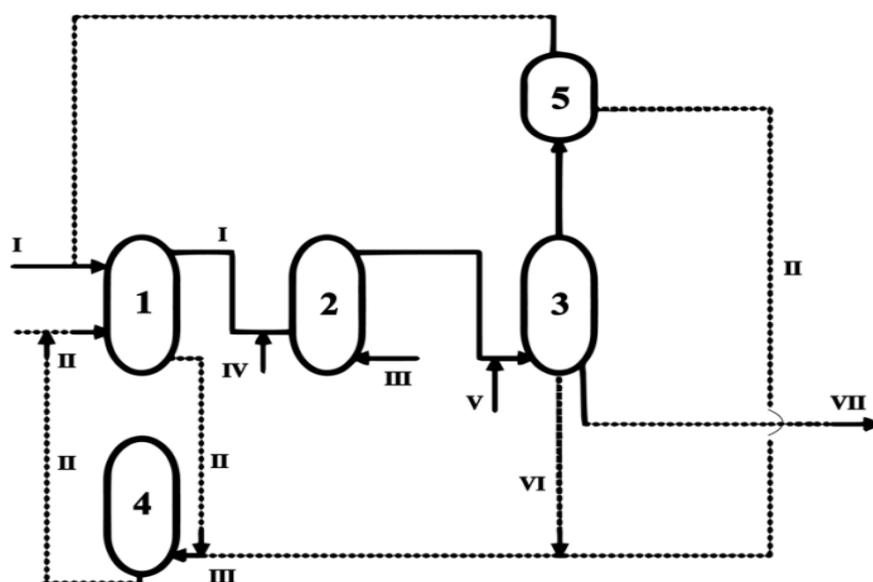
Показатели	Окисление гудрона до температуры размягчения 45 °С	Окисление гудрона до температуры размягчения 90 °С
Время окисления без добавок, секунд	48600	118800
Время окисления в присутствии 3 % отработанного МФК, секунд	24200	82800
Время окисления в присутствии 6 % отработанного МФК, секунд	10800	32100

Таблица 15 – Показатели качества битумов

Показатели качества	Битум из западно-сибирской нефти		БН-60/90 по ГОСТ 22245-90
	3% отработанного МФК	6% отработанного МФК	
Температура, °С:			
размягчения, не ниже	45	45,5	45
хрупкости, не выше	-7	-6	-6
вспышки, не ниже	240	243	240
Дуктильность, см, не менее при температуре:			
25°С	74	78	70
0°С	-	-	-
Пенетрация, мм,			
при 25°С	78	90	60–90
при 0°С	-	-	10

Из Таблиц 14 и 15 видно, что добавление отработанного МФК в гудрон позволяет уменьшить время окисления гудрона до температур размягчения битума 45 и 90 °С по методу «Кольца и Шара» в 2 и 3 раза соответственно. Полученные образцы битума соответствует требованиям ГОСТ 22245-90.

В ходе проводимых исследований разработан способ дезодорации нефтяных фракций, схема установки приведена на Рисунке 1.

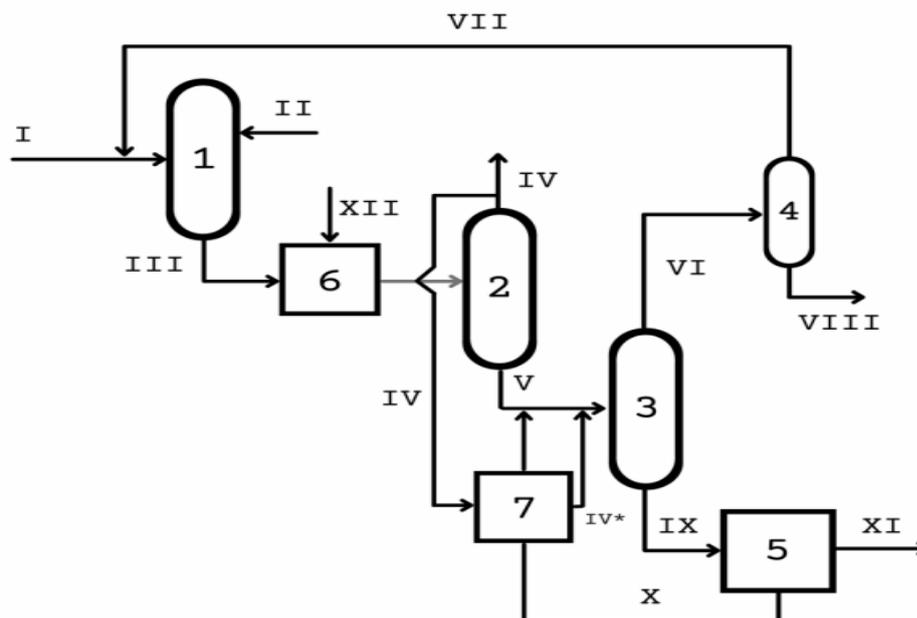


1 – первая ёмкость, 2 – вторая ёмкость, 3 – третья ёмкость, 4 – четвертая ёмкость, 5 – ёмкость с холодильником, I – нефтепродукт, II – вода с ионообразующей добавкой, III – озон, IV – пероксид водорода, V – воздух, VI – ионообразующая добавка, VII – дезодорированный нефтепродукт

Рисунок 1 – Принципиальная схема установки дезодорации нефтепродуктов

Провели эксперименты по переработке с использованием отработанного катализаторного комплекса: остатка висбрекинга; тяжёлого газойля каталитического крекинга с резинотехническими и многополимерными отходами; гудрона западно-сибирской нефти. Схема пилотной установки приведена на Рисунке 2.

Показатели качества полученных продуктов приведены в Таблице 16.



I – сырье; II – катализатор; III – сырье с катализатором; IV – легкие углеводородные фракции; IV – легкие углеводородные фракции с растворёнными продуктами с поверхности катализатора; V – утяжеленное сырье с резино-техническими и многополимерными отходами; VI – пары газойля с катализатором; VII – регенерированный катализатор; VIII – газойль; IX – пек с катализатором; X – работающий катализатор; XI – пек; XII – отходы; 1 – емкость; 2 – испаритель; 3 – реактор; 4 – испаритель; 5 – разделительная емкость; 6 – смеситель; 7 – блок регенерации катализатора

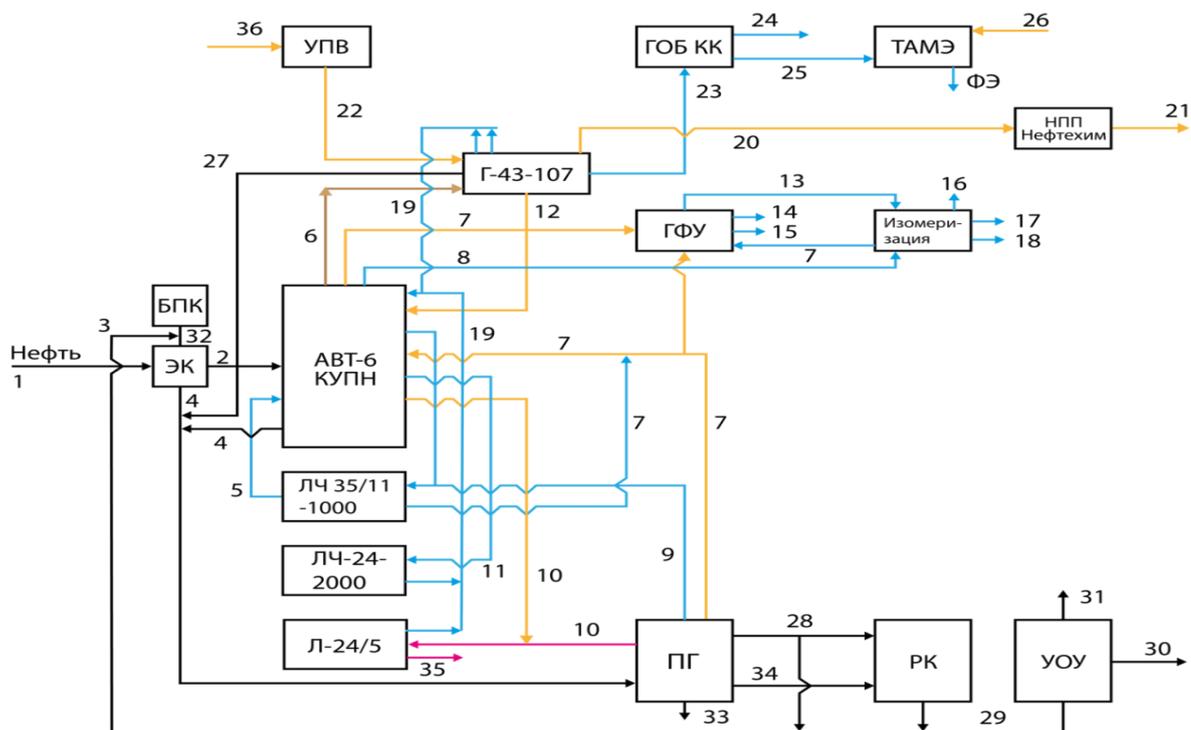
Рисунок 2 – Пилотная установка

Показатели качества полученных продуктов приведены в Таблице 16. Разработанный способ позволяет перерабатывать нефтяные остатки с получением лёгких нефтяных фракций, битумов, пеков и утилизировать отработанные катализаторные комплексы с получением объёмного углекаркаса, который прошел испытания в качестве наполнителя в смазочных материалах.

Углекаркас обладает высокой огнестойкостью, выдерживает испытания на горючесть (745–755 °С) согласно ГОСТ 30244-94. По результатам проведённых исследований предложена схема рациональной переработки нефти (Рисунок 3).

Таблица 16 – Показатели качества полученных продуктов с материальным балансом

Характеристика битума, пека, углекаркаса	Пек	Битум	Битум
Плотность, кг/м ³	1204	-	-
Коксуемость, %	42	-	-
Содержание S, масс. %	2,6	-	-
Выход летучих веществ, масс. %	34	-	-
Содержание α -фракций	3,4	-	-
Температура, °С размягчения хрупкости	130	41 -18	39 -12
Температура вспышки, °С	-	221	230
Пенетрация, 0,1 мм, при температуре 25 °С 0 °С	-	117 24	142 23
Дуктильность, см, при температуре 25 °С	-	67	84
Температуры размягчения после нагрева, °С	-	5	6
Индекс пенетрации	-	-1	-1,5
испытания углекаркаса на горючесть (745-755 °С) согласно ГОСТ 30244-94	выдерживает	выдерживает	-
Выход, % масс.			
-газы	3	4	5
-лёгкие углеводородные фракции	63	48	66
-битум		47	23
-пек	31		
-углекаркас	3	4	-
-кокс			6



1- Нефть; 2-Деасфальтизат; 3-Катализаторный комплекс регенерированный; 4- Гудрон; 5- Фр 80-180 °С; 6 - Фр 350-500 °С; 7- Головная фр.; 8 - Нк-85 °С; 9 - Фр 80-120 °С; 120-180 °С; 10 - Фр 150-250 °С; 11- Фр 240-290 °С; 290-350 °С; 12 - Бензин отгон; 13 - Бензин ГФУ, 14- Пропан; 15 - Изобутан; 16 - Изомеризат; 17 - Куб ДИГ; 18 - ГО НК-80 °С; 19 - Линия прямого питания; 20 - ППФ; 21 - Полипропилен; 22 - ВСГ; 23 - ФР НК-210 °С; 24 - ГОБКК; 25 - ФР НК-70 °С; 26 - Метанол; 27 - Газойль каталитического крекинга фр 270-420 °С; 28- ФР 80-200°С; 29 - Отработанный катализатор; 30 - Объемный углекаркас; 31 - Топливо; 32- Свежий катализаторный комплекс; 33 - Пек, битум 34- Отработанный катализаторный комплекс на регенерацию; 35 - Керосин гидроочищенный; 36-Природный газ

ТАМЭ – установка получения ФЭ; ФЭ – высокооктановая добавка к бензинам; ГОБКК – установка гидроочистки бензина каталитического крекинга; УПВ – установка получения водород-содержащего газа; КУПН – комплексная установка переработки нефти (ЕВРО+); БПК – блок приготовления катализаторного комплекса; ЭК – экстракционная колонна; ПГ – установка переработки гудрона; РК – установка регенерации катализаторного комплекса; УОУ – установка получения объемного углекаркаса; ПП – производство полипропилена

Рисунок 3 – Предлагаемая принципиальная схема переработки нефти и гудрона

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан многофункциональный катализаторный комплекс (МФК) для использования в процессах: деасфальтизации нефти, очистки вторичных бензинов от сераорганических, асфальто-смолистых соединений и непредельных углеводородов; очистки газойлей каталитического крекинга от полициклических ароматических углеводородов и тяжёлых металлов; переработки тяжёлых нефтяных остатков. Получен патент №2595899 С1, 27.08.2016 «Способ очистки вторичного бензина от сернистых соединений и непредельных углеводородов жидким катализаторным комплексом».

2. Предложена технология очистки МФК нефтяной фракции 420-500 °С из окисленной нефти с получением базового масла.

3. Разработан способ дезодорации лёгких нефтяных фракций. Получен патент на изобретение RU 2678995 С2, 05.02.2019. «Способ дезодорации углеводородов нефти».

4. Научно обоснована возможность регенерации катализаторного комплекса и способ утилизации после многократного использования. Получен патент на изобретение RU 2656336 С1, 05.06.2018. «Способ утилизации отработанного комплекса на основе хлористого алюминия».

5. Разработана технология получения масляной основы для смазочных материалов в процессе регенерации отработанного МФК.

6. Впервые предложена рациональная схема переработки нефти и нефтяных остатков на НПЗ с применением МФК.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 13 научных трудах, в том числе:

8 статьях в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования РФ:

1. Зубер, В. И. Технология рациональной переработки нефтяных остатков и резинотехнических многокомпонентных полимерных отходов с получением легких нефтяных фракций, дорожных битумов, пеков и объемного углекаркаса / В. И. Зубер, И. Р. Нигматуллин А. А. Мунирова, Р. Г. Нигматуллин, Г. Р. Муфтиева // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2022. - № 3. - С. 13-17.

2. Зубер, В. И. Многофункциональный катализаторный комплекс для очистки нефтяного сырья / В. И. Зубер, В. Р. Нигматуллин, И. Р. Нигматуллин, Р. Г. Нигматуллин // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2022. - № 2. - С. 16-19.

3. Зубер, В. И. Технология получения экологически чистого нефтяного пластификатора из газойлей каталитического крекинга и остатка висбрекинга / В. И. Зубер, И. Р. Нигматуллин, А. А. Мунирова, Р. Г. Нигматуллин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2021. - № 8. - С. 17-20.

4. Зубер, В. И. Инновационная технология утилизации отработанного комплекса на основе хлористого алюминия / В. И. Зубер, В. Р. Нигматуллин, И. Р. Нигматуллин // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2019. - № 5. - С. 33-36.

5. Зубер, В. И. Катализаторный комплекс для переработки вторичных бензинов / В. И. Зубер, Р. Г. Нигматуллин // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2015. - № 5. - С. 17-19.

6. Зубер, В. И. Деасфальтизация и обессеривание нефти регенерируемым комплексом / В. И. Зубер, В. Р. Нигматуллин, И. Р. Нигматуллин, Р. Г. Нигматуллин // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2017. - № 10. - С. 26-29.

7. Емаев, И. И. Вопросы модификации пластичных смазочных материалов углеродным каркасом / И. И. Емаев, Н. К. Криони, В. И. Зубер, Р. Г. Нигматуллин // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. - 2016.- № 4.- С. 39-42.

8. Емаев, И. И. Влияние модифицирования смазочных материалов углеродным каркасом на их трибологические характеристики / И. И. Емаев, В. И. Зубер, Н. К. Криони, Р. Г. Нигматуллин, Л. Ш. Шустер // Трение и смазка в машинах и механизмах. - 2015. - № 9. - С. 25-27.

3 патентах:

9. Пат. 2595899 Российская Федерация, МПК C10G 29/06 (2006.01), C10G 27/12 (2006.01). Способ очистки вторичного бензина от сернистых соединений и непредельных углеводородов жидким катализаторным комплексом / Зубер В. И., Нигматуллин Р. Г., Нигматуллин В. Р., Нигматуллин И. Р., заявитель и патентообладатель ООО «Химмотолог». - № 2015113418/04; заявл. 10.04.2015; опубл. 27.08.2016, Бюл. № 24.

10. Пат. 2656336 C1 Российская Федерация, МПК C10M 125/02 (2006.01), C10N 20/06 (2006.01), C10N 30/06 (2006.01), B01J 31/22 (2006.01). Способ утилизации отработанного комплекса на основе хлористого алюминия / Зубер В. И., Нигматуллин Р. Г., Нигматуллин В. Р., Нигматуллин И. Р., Пелецкий С. С., заявитель и патентообладатель ООО «Химмотолог». - № 2017109632; заявл. 22.03.2017; опубл. 05.06.2018, Бюл. № 16.

11. Пат. 2678995 C2 Российская Федерация, МПК C10G 99/00 (2006.01), C10G 27/04 (2006.01), C10G 29/00 (2006.01), C10G 29/06 (2006.01). Способ дезодорации углеводородов нефти / Зубер В. И., Нигматуллин Р. Г., Нигматуллин В. Р., Нигматуллин И. Р., Мурзина Л. А., Шамратова В. И., заявитель и патентообладатель ООО «Химмотолог». - № 2017122110; заявл. 22.06.2017; опубл. 24.12.2018, Бюл. № 36.

2 работах в материалах международных конференций:

12. Зубер, В. И. Импортозамещающая углеродная наноконпозиция для смазочных материалов / В. И. Зубер, Р. Г. Нигматуллин, И. Р. Нигматуллин // Материалы I Международной научно-практической конференции «Булатовские чтения». – Краснодар: Издательский Дом – Юг. - 2017. - Т. 4. - С. 149-152.

13. Тупицын, О. В. Комплексный подход к реконструкции и восстановлению систем размещения отходов / О. В. Тупицын, В. И. Зубер, Д. В. Смородин // Материалы VIII международной научно-технической конференции «Урбоэкология. Экологические риски урбанизированных территорий». – Самара: Самарский государственный технический университет. - 2017. - Т. 5. - С. 213-217.