

Проект РНФ 21-73-10119
«Индукцированная низковольтными разрядами в жидкой
фазе переработка тяжелых нефтепродуктов»

Руководитель проекта

Доцент каф. ТЭПиХОВ

к.т.н. Титов Евгений Юрьевич

e.titov@nntu.ru

Метод индуцированного воздействия электрическими разрядами

- Генерирование разрядов в жидкой фазе;
- Температура процесса 20-150 °С;
- Напряжение постоянного тока 30-700 В;
- Графитовые или металлические электроды (железо, медь, никель).

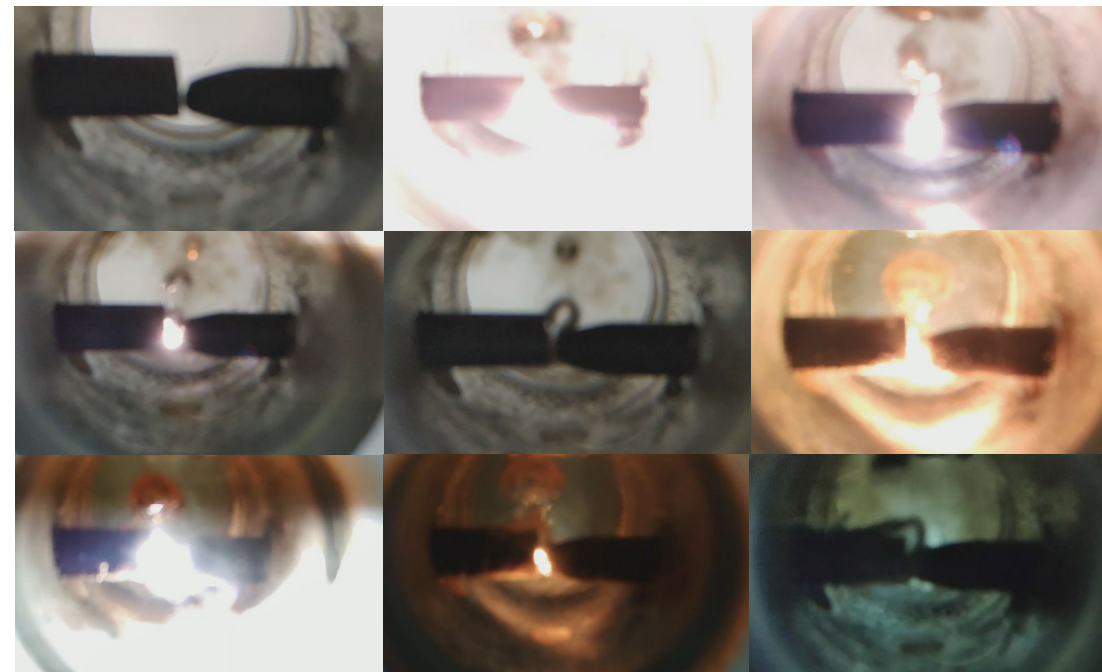


Рис. 1. Фотографии генерируемых импульсных разрядов в жидкой фазе

Объекты исследования

- 1) Мазут
- 2) Негидроочищенный вакуумный газойль (ВГ)
- 3) Остаток каталитического крекинга (ОКК)

Табл. 1. Характеристики исходного сырья

Сырье	Мазут	ВГ	ОКК
Плотность при 20 °С, г/см ³	0.955	0.909	1.106
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	31.169	6.6482	10.332
Содержание серы, %	2.675	1.806	2.92
Нелетучий остаток, %	30.6	0	15.9
Температура начала кипения, °С	298.5	321.1	272.2
Температура конца кипения, °С	671.3	577.6	623.4
Объем отгона, %	69.4	100	84.1

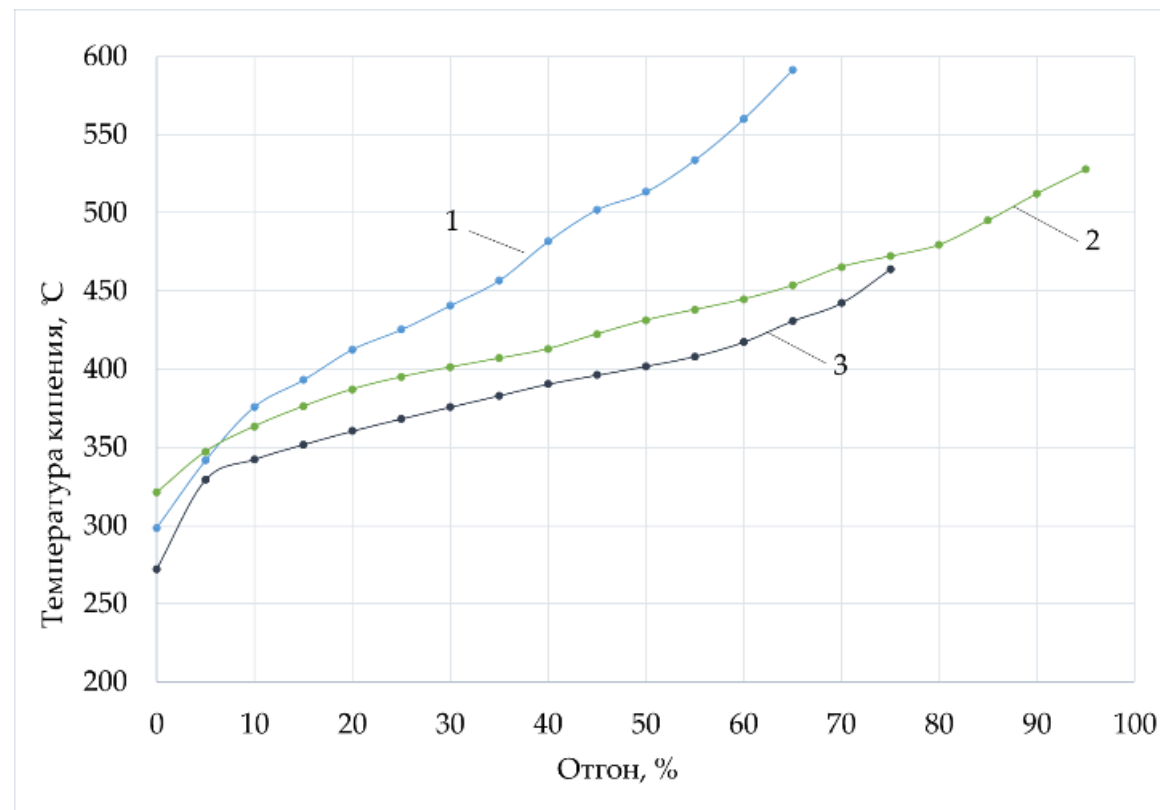


Рис. 2. Фракционный состав мазута (1), негидроочищенного вакуумного газойля (2), остатка каталитического крекинга (3)

Лабораторная установка

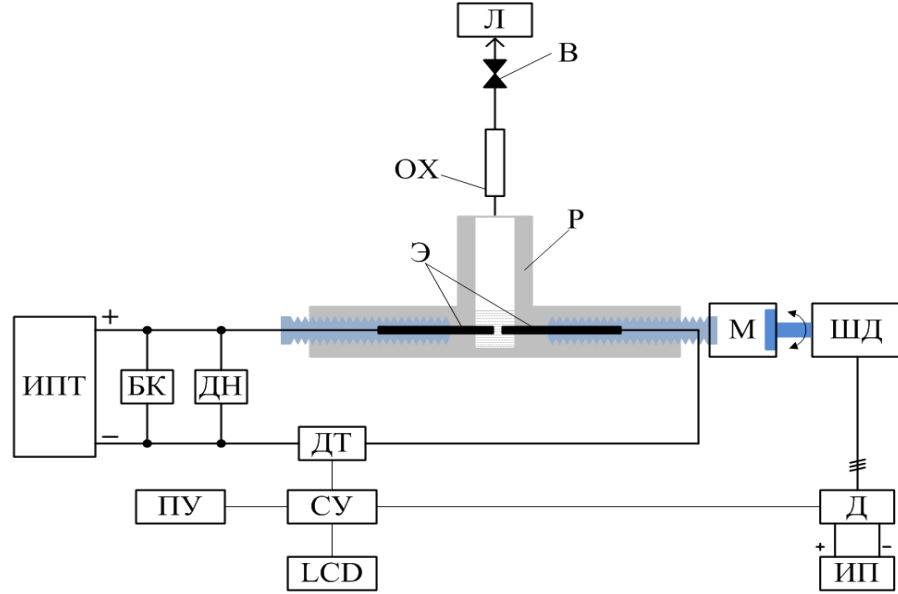


Рис. 3. Схема лабораторной установки

Р – корпус реактора, Э – электроды, ИПТ – регулируемый источник постоянного тока, Л – ловушка газообразных продуктов, В – вентиль, ОХ – обратный холодильник, БК – батарея конденсаторов, ДН – датчик напряжения, М – муфта, ШД - шаговый двигатель, ДТ – датчик тока, ПУ – пульт управления, СУ - микропроцессорная система управления, LCD - дисплей, Д – драйвер шагового двигателя, ИП – источник питания шагового двигателя.

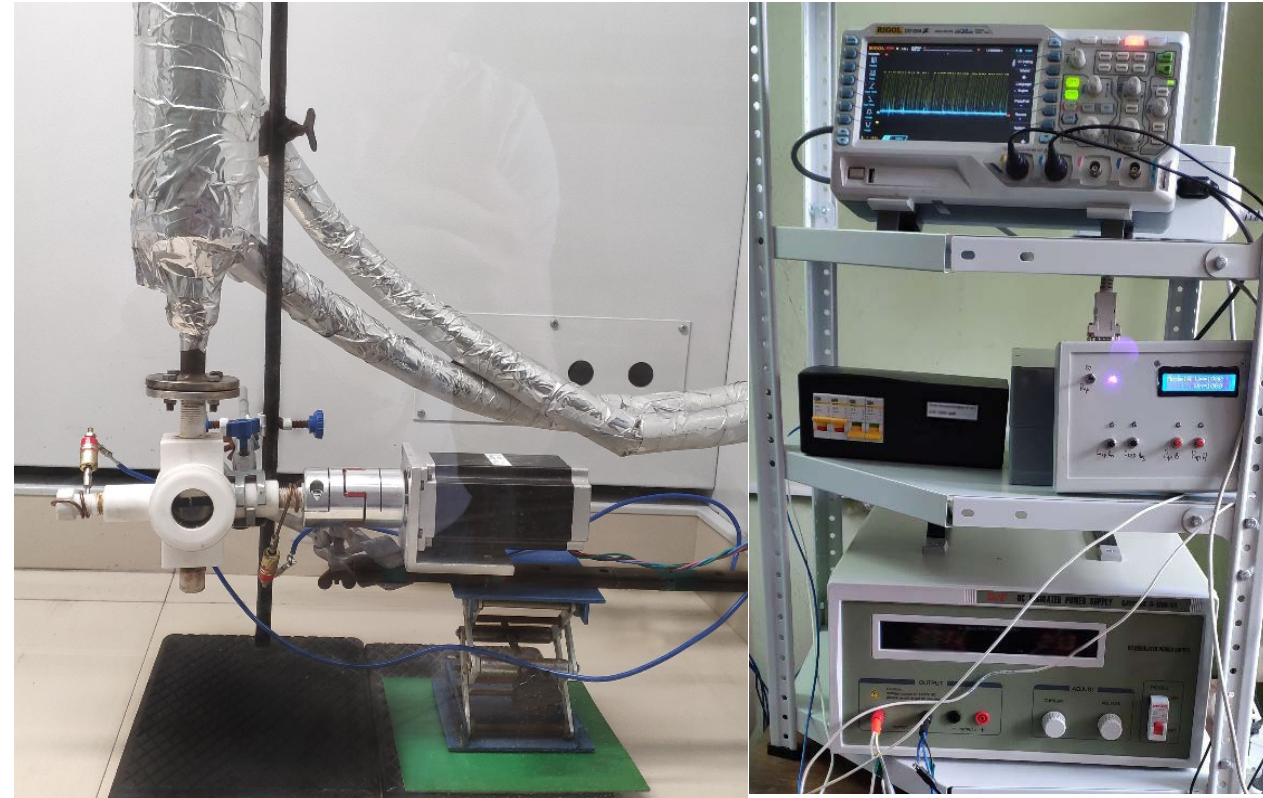


Рис. 4. Лабораторная установка и система управления

Секционная установка

Секционная установка:

- 1) Секционный реактор с переменным объемом от 0.3 до 2.5л (давление до 10 атм, температура до 250 °С);
- 2) Холодильник до -15 С;
- 3) Пробоотборник для анализа продуктов в газовой фазе;
- 4) Система для управления и генерации электрических разрядов;
- 5) Источник постоянного тока EA-PSI 9750-06 2U до 750В;
- 6) Цифровой осциллограф MSO5074 Rigol и система управления генерацией разрядов;
- 7) Ввод регентов, в том числе газообразных.

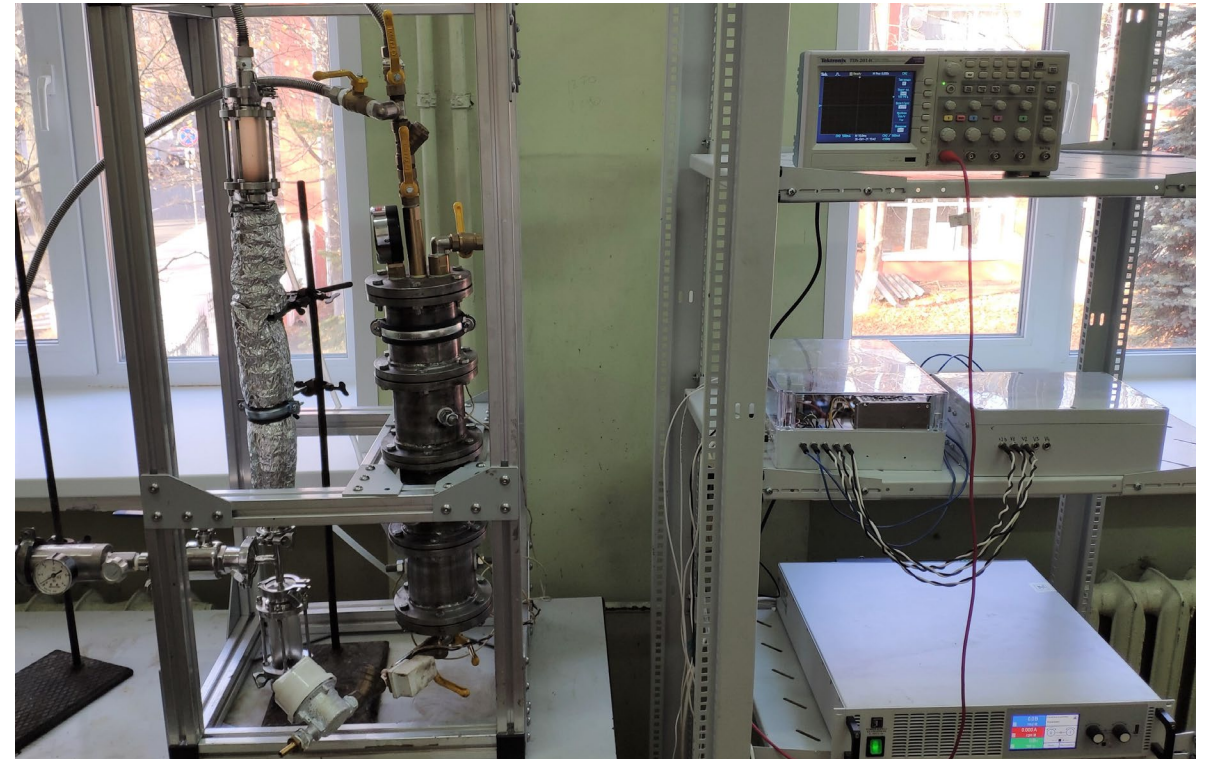


Рис. 5. Секционная установка для проведения плазмохимического крекинга углеводородов в жидкой фазе

Методы анализа

- 1) Газообразные продукты – газовая хроматография с использованием газового хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2» в исполнении для анализа природного газа по ГОСТ 31371.7-2008 с дополнительной аттестованной газовой смесью (водород, кислород, азот, монооксид углерода, диоксид углерода, метан, этан, этилен, ацетилен, пропан, пропин, бутадиен-1,3 в аргоне).
- 2) Жидкие продукты и кубовый остаток:
 - 2.1) Фракционный состав по ASTM D7169 с использованием газового хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2».
 - 2.2) Содержание серы по ASTM 4294 с использованием рентгено-флуоресцентный анализатора «Lab-X 3500».
 - 2.3) Кинематическая вязкость при 100°C по ASTM D7042 и плотность образца при 20°C по ASTM D4052 с использованием вискозиметра-плотномера Штабингера SVM 3000, «Anton Paar GmbH».
 - 2.4) ИК-спектроскопия с использованием ИК фурье-спектрометра ФСМ 1202.
 - 2.5) ЯМР анализ - ^1H NMR спектры с использованием Bruker Avance III 400 MHz.
- 3) Твёрдые продукты :
 - 3.1) Просвечивающая электронная микроскопия с использованием Osiris (Thermo Fisher Scientific, США).
 - 3.2) Сканирующая электронная микроскопия с использованием сканирующего электронного микроскопа Supra 50VP (Carl Zeiss AG, Германия) с системой микроанализа INCA (Oxford Instruments).
 - 3.3) Рентгенофлуоресцентный анализ проводился в установке Orbis (EDAX, USA).
 - 3.4) Раман спектроскопия с использованием Solar Laser Systems M266.

Плазмохимический крекинг мазута

Табл. 2. Характеристики электрических разрядов при емкости конденсатора 1-41 мФ и напряжении 60 В

Емкость конденсатора, мФ	1	11	21	31	41
Средняя длительность импульса, мс	1.02	8.38	13.81	21.24	25.94
Средняя частота импульса, Гц	0.92	0.85	0.80	0.76	0.71
Средняя амплитуда импульса, А	71.3	120.6	125.3	128.6	136.9
Средняя энергия импульса, Дж	0.018	0.65	1.38	2.59	3.62

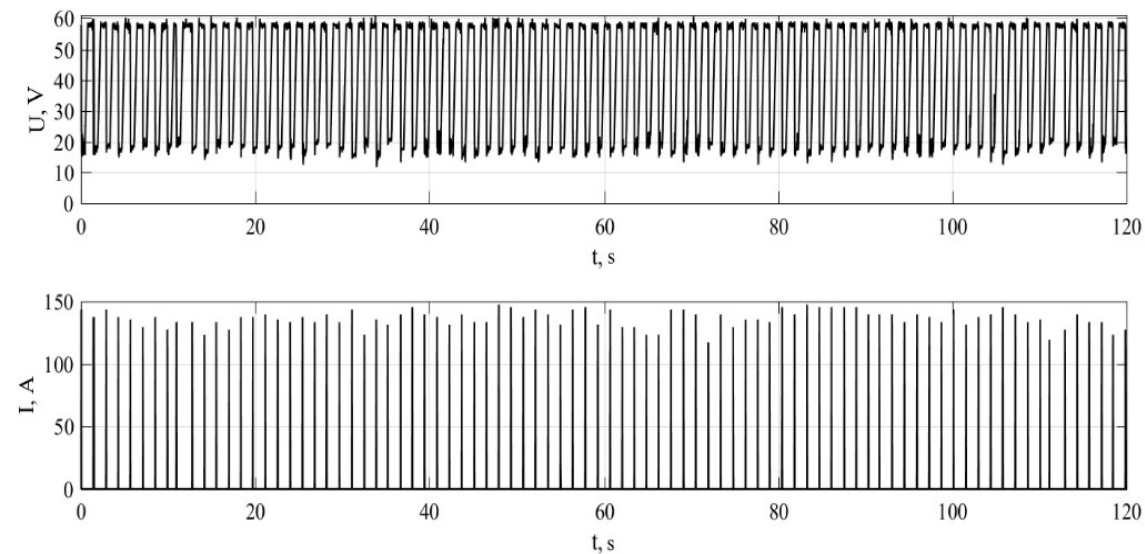


Рис. 6. Осциллограмма при напряжении 60 В и емкости конденсатора 41 мФ

Характеристики плазменного крекинга мазута и состав газообразных продуктов

Емкость конденсатора, мФ	1	11	21	31	41		
Время эксперимента, ч	1				1	6	12
Энергозатраты, кВт·ч	0.04	0.05	0.07	0.08	0.09	0.55	1.08
Энергозатраты, кВт·ч/кг газа	668	556	437	308	152	348	493
Поток газа, мл/мин	1.4	1.8	2.3	2.6	3.9	1.86	1.23
Выход газа, %масс	0.29	0.375	0.6	0.95	2.2	5.94	8.36
Состав газа, %мол							
H ₂	49.6	44.5	40.1	32.1	27.6	30.2	31.4
CH ₄	3.9	5.8	6.4	7.9	7.5	7.9	9.1
C ₂ H ₄	6.9	8.1	8.4	10.2	9.9	11.6	12.1
C ₂ H ₆	0.3	0.5	0.6	0.7	0.8	0.8	1.0
C ₂ H ₂	33.6	36.6	41.1	43.5	49.1	41.2	37.2
C ₃ H ₈	0.7	1.3	1.4	2.2	2.1	3.3	3.7
C ₃ H ₄	3.1	2.3	1.2	1.8	1.4	1.4	1.3
1,3-C ₄ H ₆	0.1	0.1	0.1	0.3	0.2	0.7	0.8
n-C ₄ H ₁₀	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3	0.6	0.6
neo-C ₅ H ₁₂	0.2	0.2	0.4	0.7	0.8	1.8	1.9

Анализ кубового остатка плазмохимического крекинга мазута

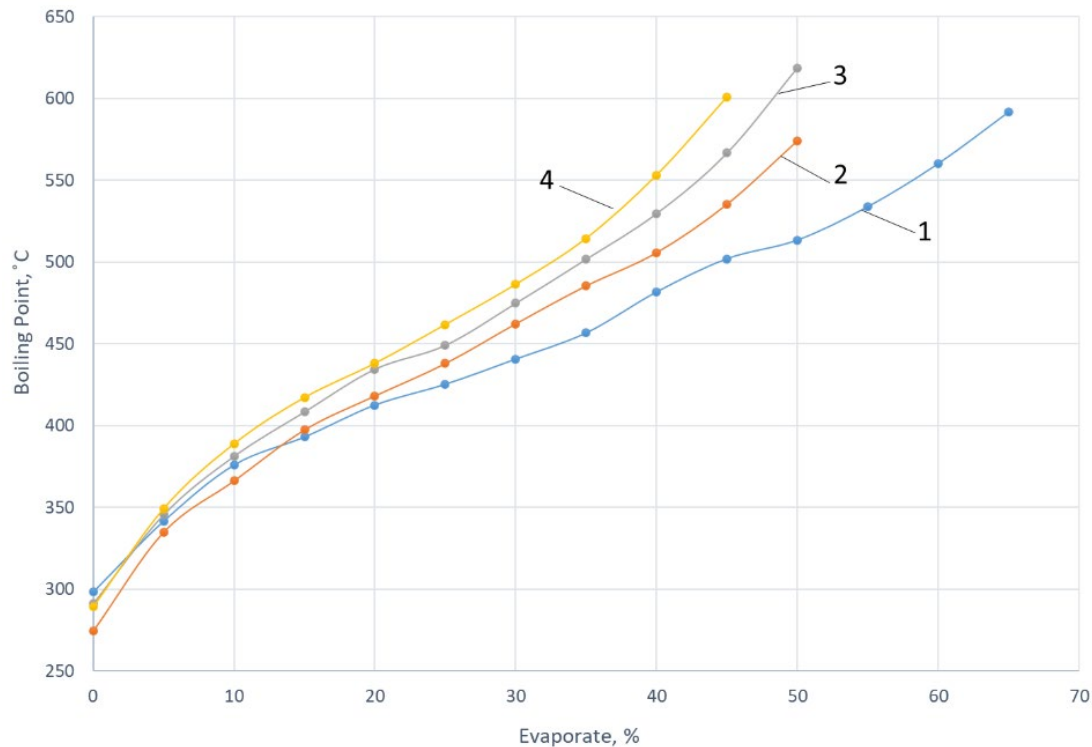


Рис. 7. Фракционный состав мазута (1) и жидких продуктов крекинга при времени эксперимента 1 час (2), 6 часов (3), 12 часов (4)

Табл. 3. Характеристика мазута и жидких продуктов крекинга мазута при напряжении 60В и емкости конденсатора 41 мФ

	Мазут	Продукты		
		1	6	12
Время эксперимента, ч		1	6	12
Плотность при 20 °С, г/см ³	0.955	0.957	0.963	0.971
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	31.169	33.705	40.927	95.699
Содержание серы, %	2.675	2.680	2.710	2.765
Нелетучий остаток, %	30.6	45.5	48.1	52.4
Температура начала кипения, °С	298.5	274.5	291.4	289.3
Температура конца кипения, °С	671.3	671.7	711.3	721.6
Объем отгона, %	69.4	54.5	51.9	47.6

Табл. 4. ^1H ЯМР анализ жидких продуктов крекинга

NMR ^1H , ppm		9.0-8.3	8.3-7.3	7.24-6.5	4.4-2.4	2.4-2.1	2.1-1.05	1.05-0.3	F_{HA}
Емкость, мФ	Время эксперимента, ч	H_{ar} , %			H_{ab} , %				
Мазут		0.19	2.26	2.55	7.85	2.78	62.83	21.55	0.0499
1	1	0.22	2.38	2.51	7.89	3.10	62.35	21.55	0.0511
11	1	0.28	2.72	2.00	8.75	2.85	61.99	21.40	0.0500
21	1	0.30	2.62	2.18	8.56	2.88	62.29	21.15	0.0511
31	1	0.30	2.77	2.00	8.45	2.91	62.23	21.34	0.0507
41	1	0.31	2.60	2.17	8.32	2.72	62.39	21.49	0.0508
41	6	0.34	2.90	2.04	8.22	2.92	61.88	21.70	0.0528
41	12	0.20	2.73	2.50	7.45	2.79	62.25	20.07	0.0543

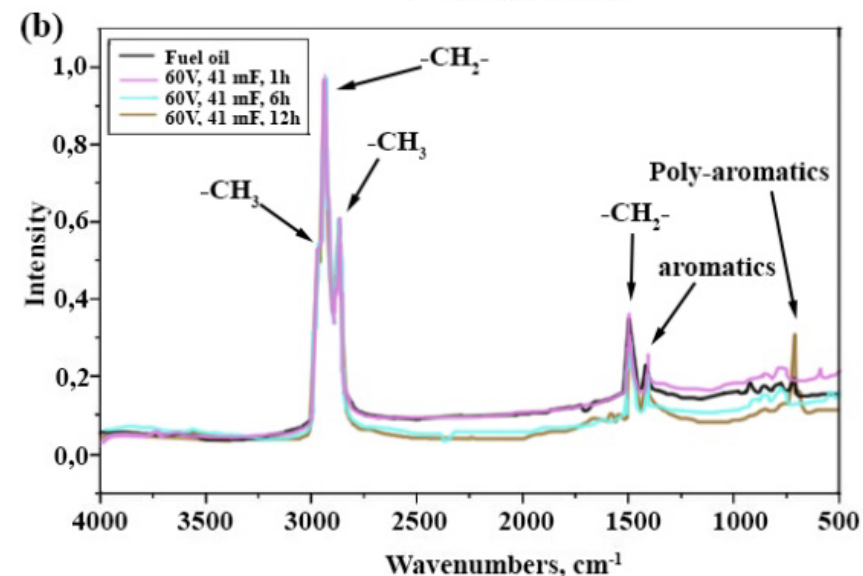
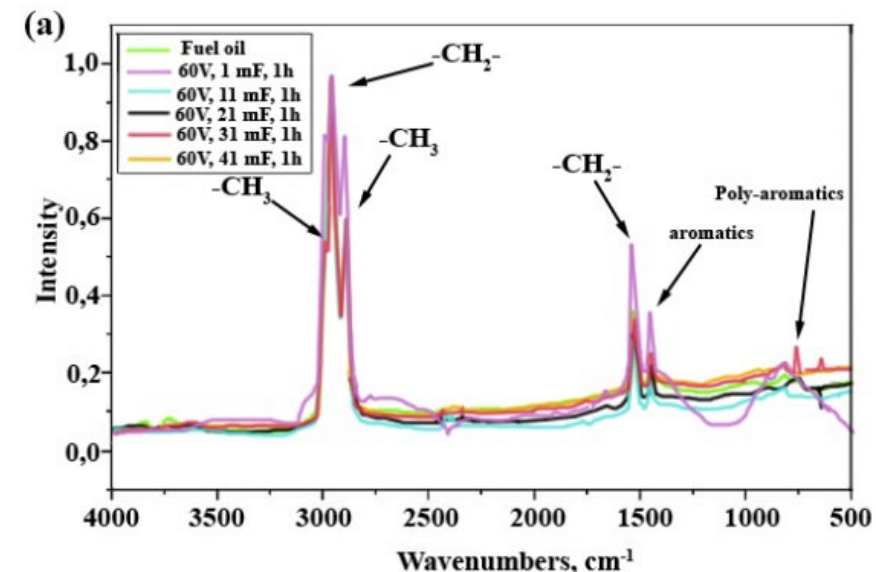


Рис. 6. ИК-спектры мазута и продуктов:
(а) влияние емкости конденсатора,
(б) время процесса

Плазмохимический крекинг мазута при напряжении 300-700В

Табл. 5. Характеристики электрических разрядов при напряжении 300-700В и емкости 1 мФ

Напряжение, В	300	500	700
Средняя длительность импульса, мс	1.32	1.36	1.39
Средняя частота импульса, Гц	52.1	42.6	42.4
Средняя амплитуда импульса, А	4.1	6.4	7.8
Средняя энергия импульса, Дж	0.06	0.15	0.25

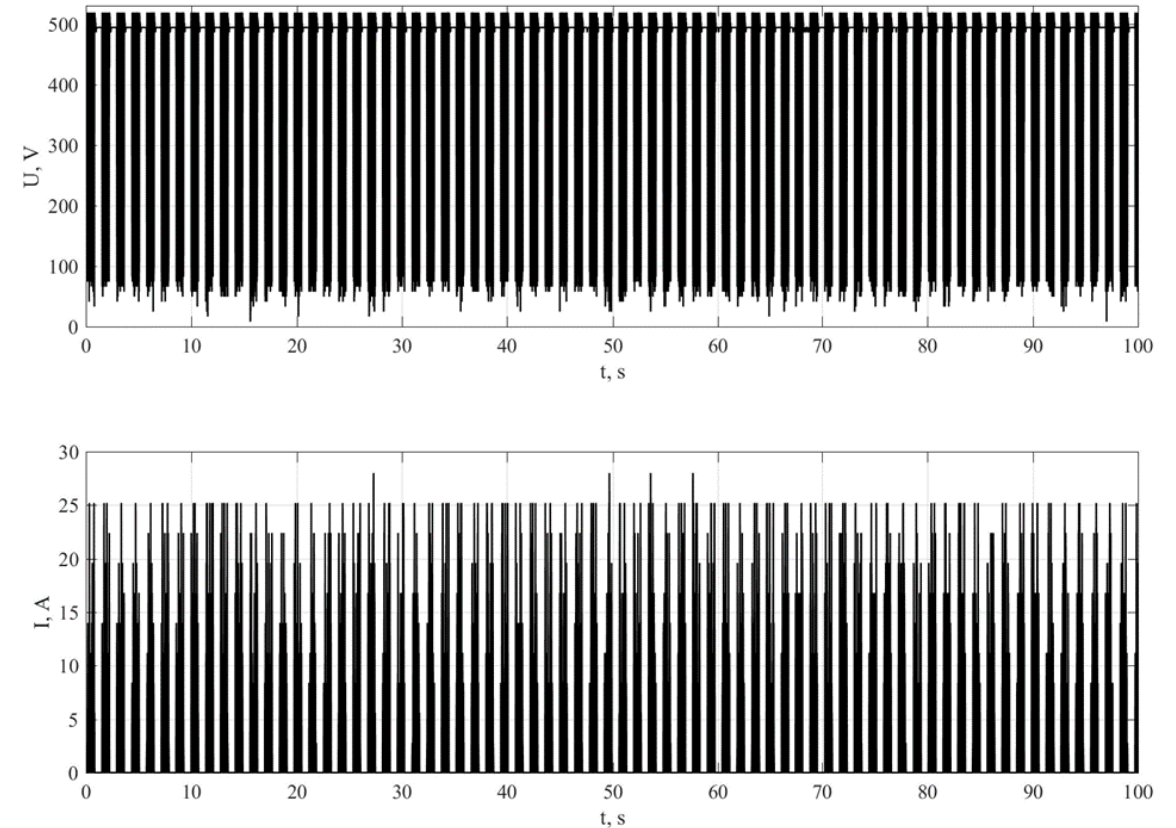


Рис. 7. Осциллограмма при напряжении 500В

Табл. 6. Характеристики плазменного крекинга мазута и состав газообразных продуктов (%мол)

Напряжение, В	700	500	300
Время эксперимента, мин	114	150	440
Конверсия, %масс	46.22	49.01	28.31
Выход газа, %масс	41.1	46.55	29.95
Выход твердых продуктов, % масс	58.9	53.45	70.05
Энергозатраты, кВт·ч/кг мазута	4.83	3.87	11.88
Энергозатраты, кВт·ч/кг газа	11.75	8.32	39.67
Поток газа, мл/мин	709.91	555.23	75.27
H ₂	49.98	48.41	45.8
CH ₄	6.23	4.23	4.7
C ₂ H ₄	8.27	7.84	7.5
C ₂ H ₆	0.37	0.45	0.3
C ₂ H ₂	27.87	30.36	33.8
C ₃ H ₈	2.12	2.36	1.9
C ₃ H ₄	0.91	0.95	1.0
1,3-C ₄ H ₆	0.98	0.89	0.7
C ₄ H ₁₀	0.8	0.51	0.5
C ₅ H ₁₂	2.09	3.22	1.9
C ₆ +	0.36	0.78	0.2

Анализ кубового остатка плазмохимического крекинга мазута при напряжении 300-700В

Табл. 7. Характеристика мазута и жидких продуктов крекинга мазута

	Мазут	Продукты		
		300	500	700
Напряжение, В		300	500	700
Плотность при 20 °С, г/см ³	0.955	0.968	-	-
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	31.169	448.26	-	-
Содержание серы, %	2.675	2.713	-	2.63
Нелетучий остаток, %	30.6	56.4	55.7	56.3
Температура начала кипения, °С	298.5	297.2	289.9	269.,3
Температура конца кипения, °С	671.3	649.1	659.3	673.4
Объем отгона, %	69.4	43.6	44.3	43.7

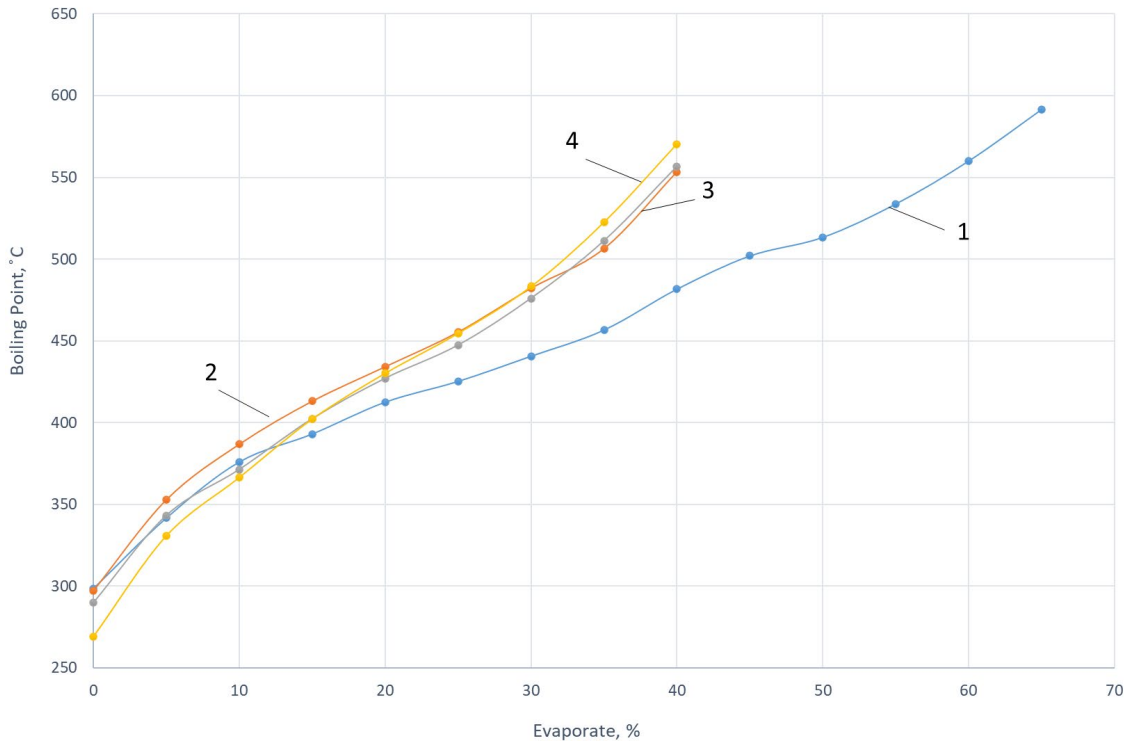


Рис. 8. Фракционный состав мазута (1) и продуктов крекинга при напряжении 300В (2), 500В (3), 700В (4)

Табл. 8. ^1H ЯМР анализ мазута и кубовых остатков крекинга при напряжении 300-700В

ЯМР ^1H диапазон, м.д.		9.0-8.3	8.3-7.3	7.24-6.5	4.4-2.4	2.4-2.1	2.1-1.05	1.05-0.3	F_{HA}
Образец	Напряжение, В	H_{ar} , %			H_{al} , %				
Мазут	0	0.19	2.26	2.55	7.85	2.78	62.83	21.55	0.0499
	300	0.23	2.66	2.17	7.67	2.44	62.93	21.88	0.0507
	500	0.57	4.52	2.17	10.00	2.59	59.77	20.39	0.0725
	700	0.40	3.69	2.16	8.68	2.59	61.02	21.46	0.0625

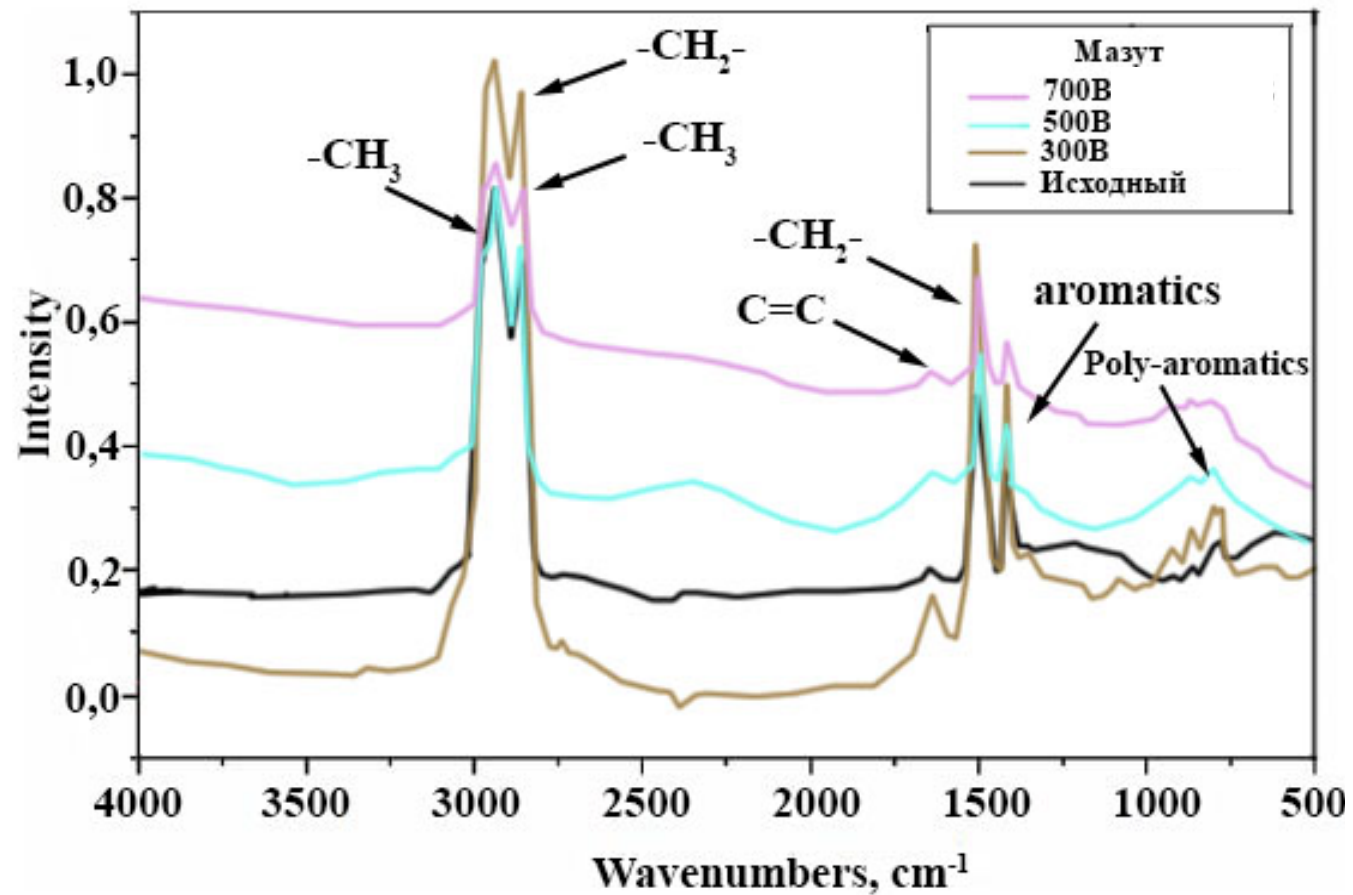
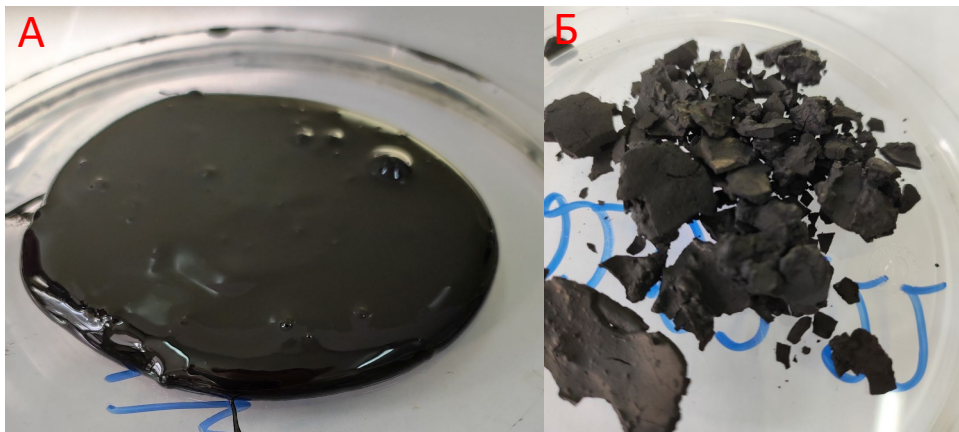
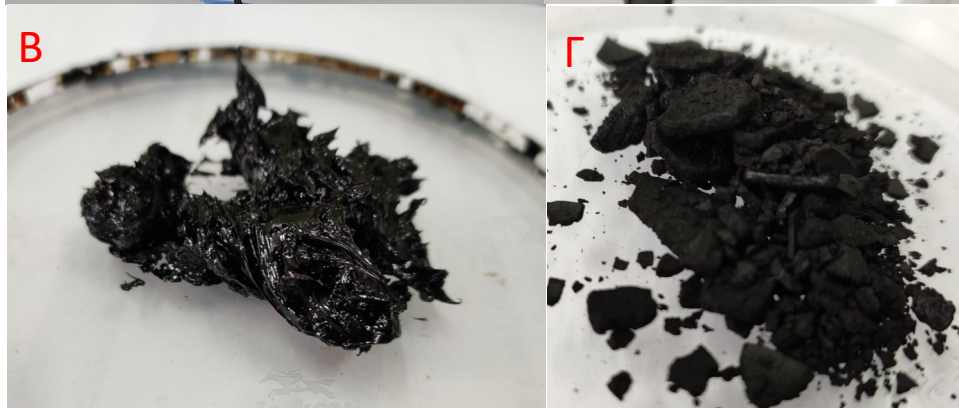


Рис. 9. ИК-спектры мазута и жидких продуктов крекинга мазута при напряжении 300-700В

Плазмохимический крекинг мазута



А – кубовый остаток (700В),
Б – твердый продукт после экстракции
гептаном и фильтрации.



В – кубовый остаток (500В),
Г – твердый продукт.



Д – кубовый остаток (300В),
Е – твердый продукт.

Анализ твердых продуктов плазмохимического крекинга мазута

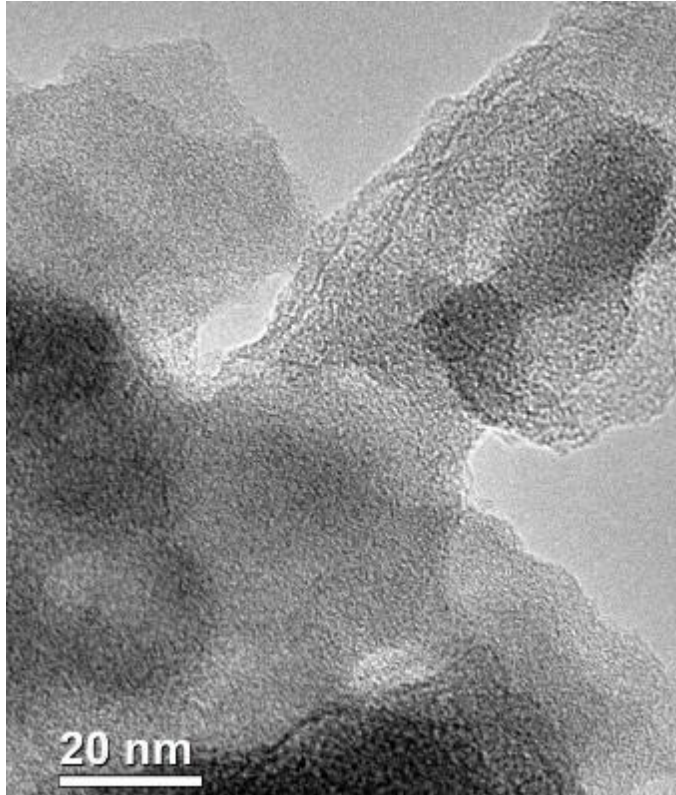


Рис. 10. ВР ПЭМ изображение частиц твердого продукта крекинга мазута.

В составе твердого продукта отмечено присутствие частиц графита и многослойных нанотрубок

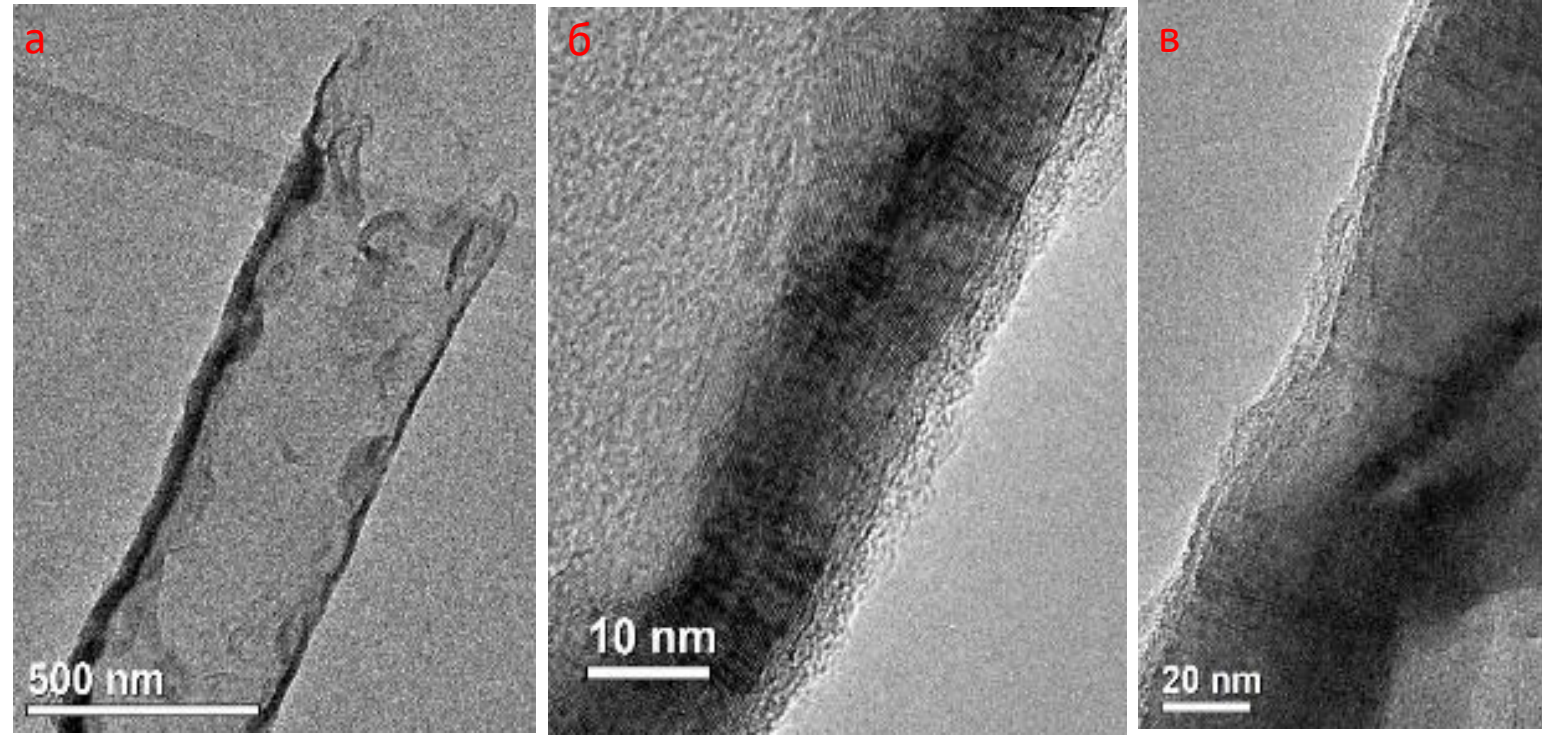


Рис. 11. Многослойная нанотрубка: (а) ПЭМ изображение, (б) ВР ПЭМ изображение «правой» стенки, (в) ПЭМ изображение «левой» стенки.

Анализ твердых продуктов плазмохимического крекинга мазута

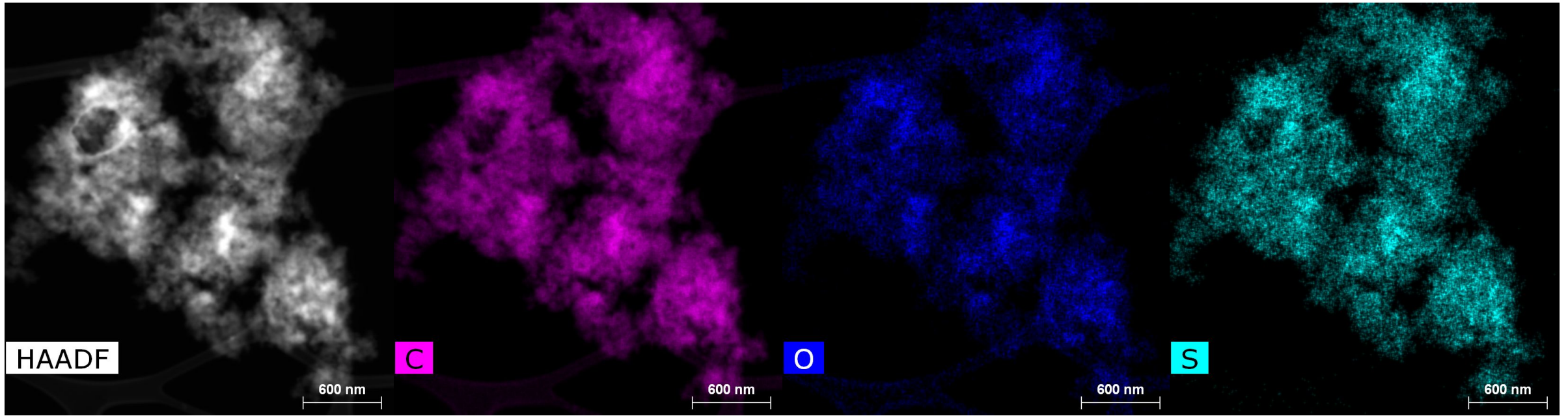


Рис. 12. STEM HAADF изображение твердой фазы при крекинге мазута (700В) и результаты EDXS-картирования для С (98.36 %ат.), О (1.06 %ат.) и S (0.58 %ат.)

Анализ твердых продуктов плазмохимического крекинга мазута

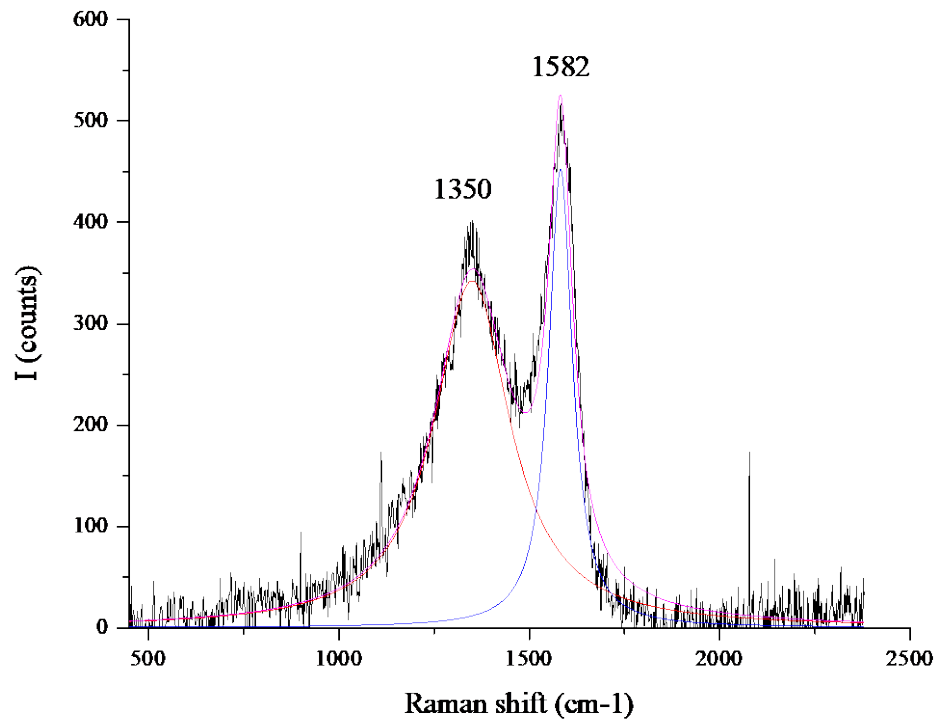


Рис. 13. КР спектр твердой фазы при крекинге мазута (700В)

КР спектр твердой фазы (700В) имеют широкие пики с положением максимумов 1350-1360 cm^{-1} и 1580-1583 cm^{-1} . Пики с максимумом около 1350 cm^{-1} характерны для неупорядоченного графита (D). Пики с максимумом 1580 cm^{-1} (G) относятся к длине связи в sp^2 -координированном углероде. Отношение пиковых интенсивностей (ID/IG) напрямую связано с размером небольших (порядка нескольких нанометров) sp^2 -связанных кластеров упорядоченных ароматических колец в углеродных пленках. Доля sp^3 связей обратно пропорциональна соотношению ID/IG. Площадь пика G уменьшается по мере увеличения sp^3 связей. Соотношение ID/IG ~ 1.2 , что свидетельствует от том, что твердая фаза представляет собой неупорядоченный графит.

Анализ твердых продуктов плазмохимического крекинга мазута

Результаты по определению энергии сгорания твердого продукта плазмохимического крекинга мазута при 700 В

Значения	Опыт №1	Опыт №2	Опыт №3	Опыт №4
$m_{\text{(образца)}}, \text{ Г}$	0.15636	0.12718	0.17503	0.15236
$m_{\text{(п.э.)}}, \text{ Г}$	0.10205	0.09866	0.08073	0.09920
$m_{\text{(х.н.)}}, \text{ Г}$	0.01155	0.01009	0.00875	0.01027
$\Delta_c U, \text{ Дж}$	10590.2	9398.2	10272.8	10356.2
$-\Delta_c U_{\text{(п.э.)}}, \text{ Дж}$	4734.7	4577.4	3745.5	4602.5
$-\Delta_c U_{\text{(х.н.)}}, \text{ Дж}$	191.7	167.5	145.3	170.5
$-\Delta_f U_{\text{(HNO}_3\text{)}}, \text{ Дж}$	6.4	5.86	5.86	5.86
$-\Delta_c U_{\text{(образца)}}, \text{ Дж/Г}$	36181.3	36541.9	36428.7	36606.5
	$\langle -\Delta_c U_{\text{(образца)}} \rangle = 36439.6 \pm 187.2 \text{ Дж/Г (кДж/кг)}$			

Обозначения: $m_{\text{(образца)}}$ – масса исследуемого образца, $m_{\text{(п.э.)}}$ – масса полиэтилена, $m_{\text{(х.н.)}}$ – масса хлопчатобумажной нити, $\Delta_c U$ – полная энергия сгорания; $\Delta_c U_{\text{(п.э.)}}$ – поправка на энергию сгорания полиэтилена; $\Delta_c U_{\text{(х.н.)}}$ – поправка на энергию сгорания хлопчатобумажной нити; $\Delta_c U_{\text{(HNO}_3\text{)}}$ – поправка на энергию образования азотной кислоты; $\Delta_c U_{\text{(образца)}}$ – энергия сгорания исследуемого образца в условиях калориметрической бомбы.

Плазмохимический крекинг негидрочищенного вакуумного газойля

Табл. 9. Характеристики электрических разрядов в процессе плазмохимического крекинга ВГ на лабораторной установке

Напряжение, В	100			200			300	
Емкость конденсатора, мФ	1							
Время эксперимента, ч	1	3	6	1	3	6	1	3
Средняя длительность импульса, мс	0.81	0.83	0.88	0.92	0.81	0.75	0.76	0.81
Средняя частота импульса, Гц	0.90	0.68	0.64	0.70	0.65	0.68	0.77	0.88
Средняя амплитуда импульса, А	142.3	128.3	123.8	301.1	319.6	320.8	268.5	287.9
Средняя энергия импульса, Дж	0.043	0.034	0.035	0.18	0.14	0.13	0.18	0.22

Табл. 10. Характеристики плазменного крекинга ВГ и состав газообразных продуктов (%мол) при напряжении 100-300В

Напряжение, В	100			200			300	
Время эксперимента, ч	1	3	6	1	3	6	1	3
Выход газа, % масс	0.8	1.9	3.1	2.2	6.1	12.4	3.67	11.9
Поток газа, мл/мин	5.20	3.61	2.77	13.37	11.41	10.46	21.48	20.45
Энергозатраты, кВт·ч	0.04	0.13	0.24	0.06	0.16	0.32	0.07	0.21
Энергозатраты, кВт·ч/кг газа	235.3	288.9	338.0	120.0	111.9	112.3	83.3	77.2
H ₂	56	46.3	43.9	53.3	50.2	45.9	51.8	47.7
CH ₄	4.6	4.8	5.9	5	4.9	5.2	5.6	5.2
C ₂ H ₄	6.9	8.3	9	7.8	7.9	8.3	8.4	8.3
C ₂ H ₆	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
C ₂ H ₂	29	35.1	37.1	29.4	30.1	32.8	28.6	30.7
C ₃ H ₈	1.1	1.4	1.6	1.6	2.1	2.2	2	2.2
C ₃ H ₄	1.4	2.9	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9
1,3-C ₄ H ₆	0.1	0.1	0.2	0.4	0.7	0.8	0.6	0.8
C ₄ H ₁₀	0.1	0.1	0.1	0.2	0.4	0.4	0.2	0.5
C ₅ H ₁₂	0.5	0.5	0.9	1.1	2.5	3	1.5	2.9
C ₆ ⁺						0.1		0.2

Плазмохимический крекинг негидрочищенного вакуумного газойля

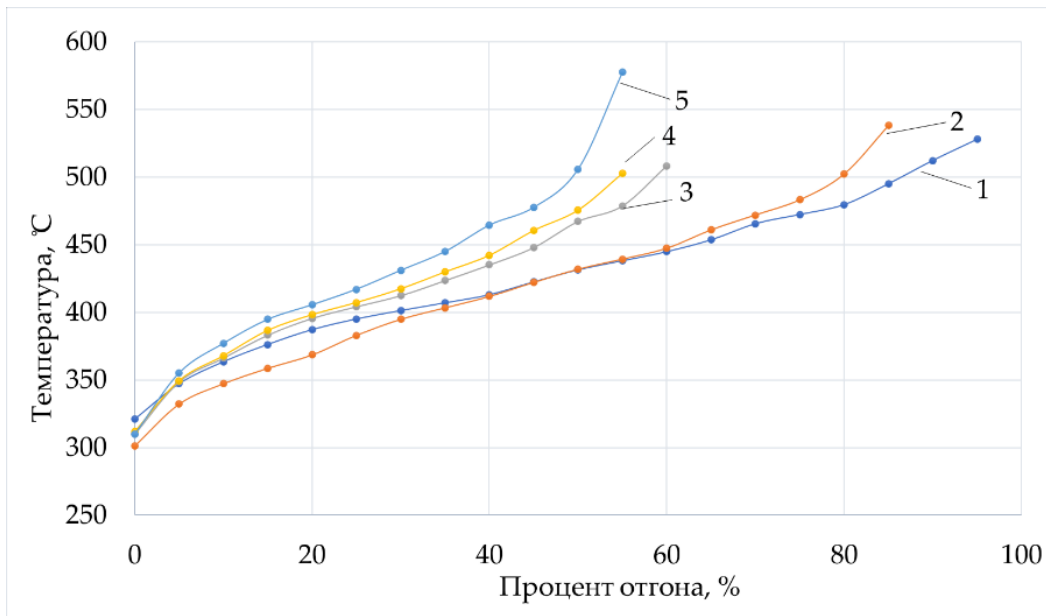


Рис. 14. Фракционный состав газойля (1) и жидких продуктов крекинга газойля в течении 1 часа при 100В (2), 200В (3), 300В (4) и в течении 3 часов при 300В (5)

Табл. 11. Характеристика ВГ и жидких продуктов крекинга

	ВГ	Кубовый остаток			
		100	200	300	300
Напряжение, В		100	200	300	300
Время эксперимента, ч		1	1	1	3
Плотность при 20 °С, г/см ³	0.909	0.910	0.911	0.915	0.929
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	6.6482	6.7321	7.1587	8.1538	65.800
Содержание серы, %	1.806	-	-	-	1.877
Нелетучий остаток, %	0	13.5	35.4	40.4	44.8
Температура начала кипения, °С	321.1	301.4	310.2	311.7	309.9
Температура конца кипения, °С	577.6	611.9	611.5	608.0	641.0
Объем отгона, %	100	86.5	64.4	59.6	55.2

Плазмохимический крекинг негидрочищенного вакуумного газойля

Табл. 12. Характеристики электрических разрядов в процессе плазмохимического крекинга ВГ на секционной установке

Напряжение, В	300	500	700
Средняя длительность импульса, мс	1.16	1.25	1.38
Средняя частота импульсов, Гц	55.3	42.6	36.2
Средняя амплитуда импульса, А	4.57	6.28	8.52
Средняя энергия импульса, Дж	0.06	0.13	0.25

Табл. 13. Характеристики плазменного крекинга ВГ и состав газообразных продуктов (%мол) при напряжении 300-700В

Напряжение, В	700	500	300
Время эксперимента, мин	160	307	540
Конверсия, %масс	61.95	70.79	21.62
Выход газа, %масс	43.59	51.99	60.20
Выход твердых продуктов, % масс	56.41	48.01	39.80
Энергозатраты, кВт·ч/кг ВГ	4.79	5.69	25.36
Энергозатраты, кВт·ч/кг газа	10.98	10.95	42.12
Поток газа, мл/мин	717.35	973.90	88.45
H ₂	50.01	46.26	48.25
CH ₄	5.78	5.77	4.78
C ₂ H ₄	9.54	9.89	8.77
C ₂ H ₆	0.50	0.59	0.66
C ₂ H ₂	26.97	28.18	28.51
C ₃ H ₈	2.86	3.17	2.91
C ₃ H ₄	0.99	1.14	0.97
1,3-C ₄ H ₆	1.06	1.17	1.06
C ₄ H ₁₀	0.5	0.09	0.04
C ₅ H ₁₂	1.35	0.76	0.52
C6+	0.45	1.66	2.42

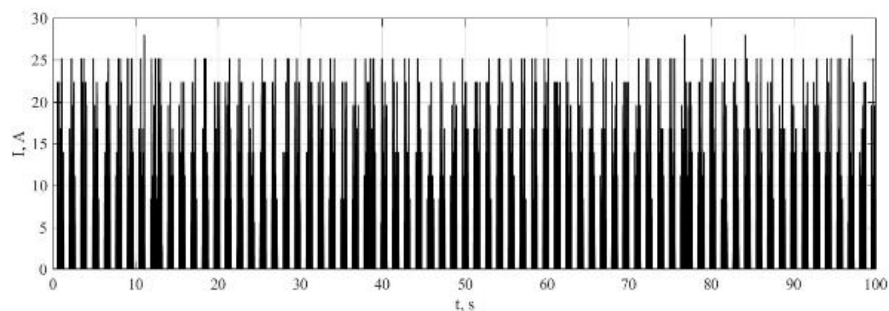
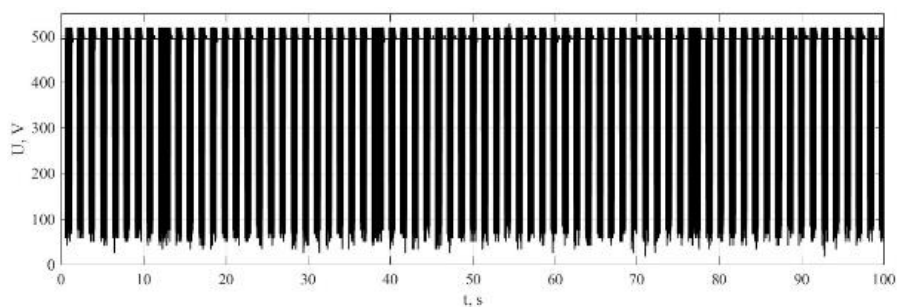


Рис. 15. Осциллограмма при напряжении 500В

Плазмохимический крекинг вакуумного газойля

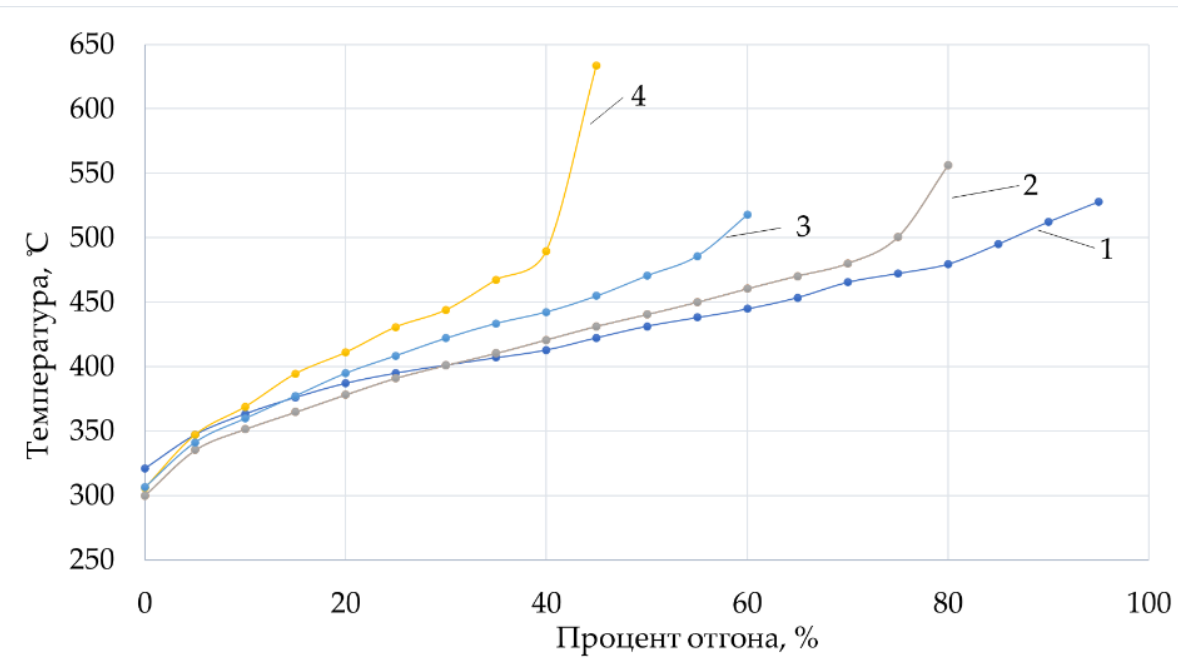


Рис. 16. Фракционный состав газойля (1) и продуктов крекинга газойля при напряжении 300В (2), 500В (3), 700В (4)

Табл. 14. Характеристики ВГ и жидких продуктов крекинга ВГ 300-700В

	ВГ	Кубовый остаток		
		300	500	700
Напряжение, В		300	500	700
Плотность при 20 °С, г/см ³	0.909	0.95	-	-
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	6.6482	17.773	-	-
Содержание серы, %	1.806	1.943	2.135	2.105
Нелетучий остаток, %	0	19.3	37.4	55
Температура начала кипения, °С	321.1	300.1	306.3	305.9
Температура конца кипения, °С	577.6	615	589.4	633.5
Объем отгона, %	100	80.7	62.6	45

Плазмохимический крекинг негидроочищенного вакуумного газойля



А – кубовый остаток (700В),
Б – твердый продукт после экстракции
гептаном и фильтрации



В – кубовый остаток (500В),
Г – твердый продукт



Д – кубовый остаток (300В),
Е – твердый продукт

Табл. 15. ^1H ЯМР анализ ВГ и жидких продуктов крекинга вакуумного газойля

ЯМР ^1H диапазон, м.д.		9.0-8.3	8.3-7.3	7.24-6.5	4.4-2.4	2.4-2.1	2.1-1.05	1.05-0.3	F_{HA}
Образец	Напряжение, В	H_{ar} , %			H_{ab} , %				
ВГ	0	0.20	2.38	1.78	7.76	2.82	63.67	21.39	0.0436
	300	0.18	2.33	2.18	6.93	2.32	63.15	22.90	0.0469
	500	0.37	3.53	1.98	7.54	2.17	62.23	22.18	0.0589
	700	0.26	3.01	1.96	7.16	2.22	62.33	23.07	0.0522

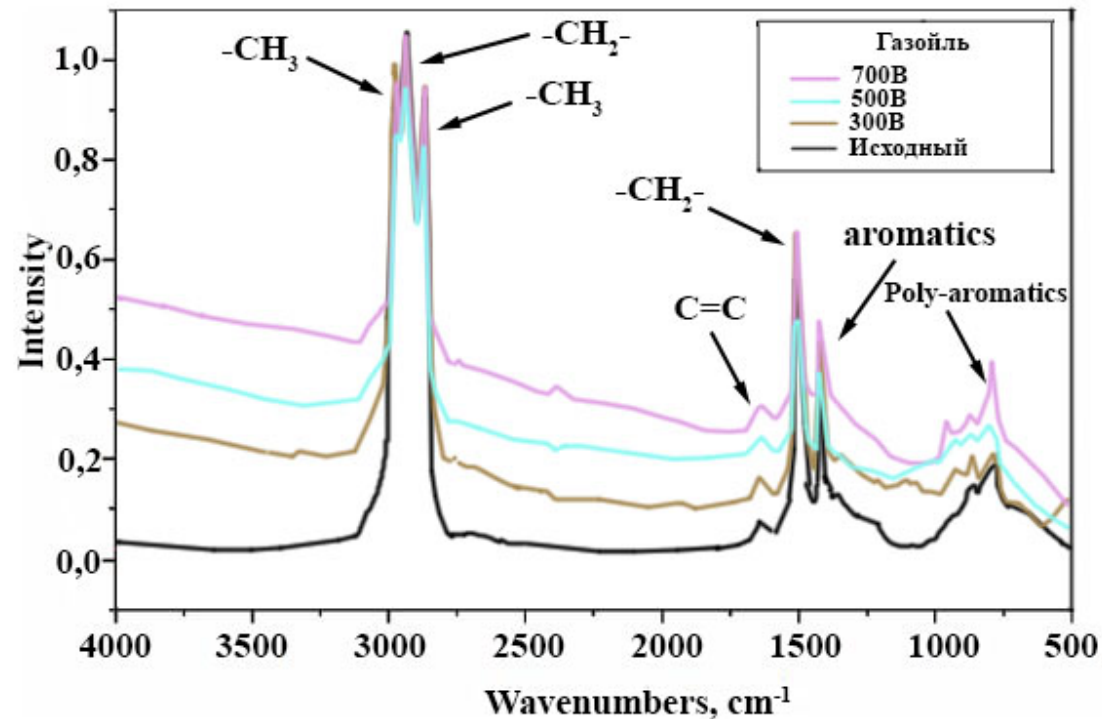


Рис. 10. ИК-спектры ВГ и жидких продуктов крекинга

Анализ твердых продуктов плазмохимического крекинга вакуумного газойля

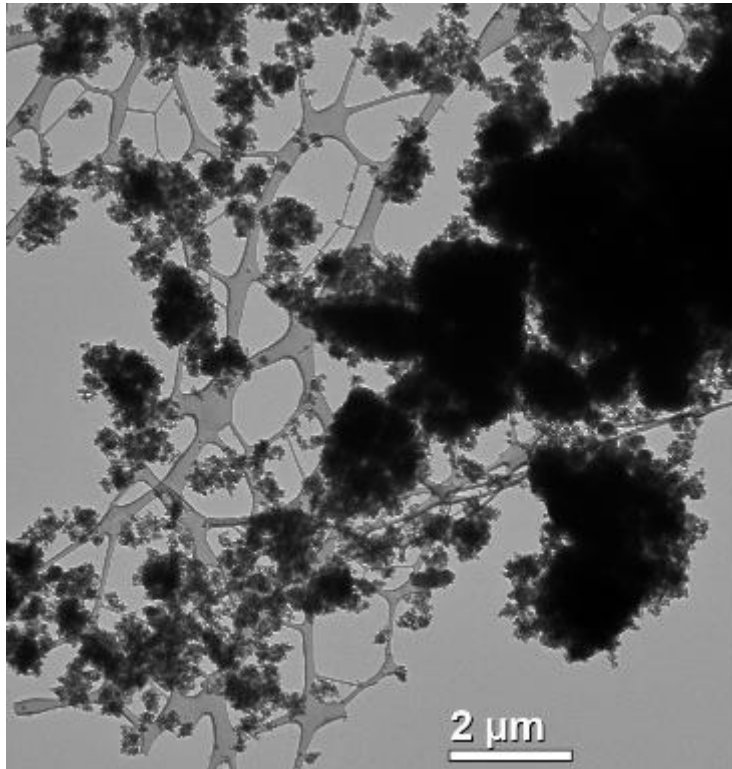


Рис.11. Светлопольное ПЭМ изображение образца твердого продукта крекинга ВГ

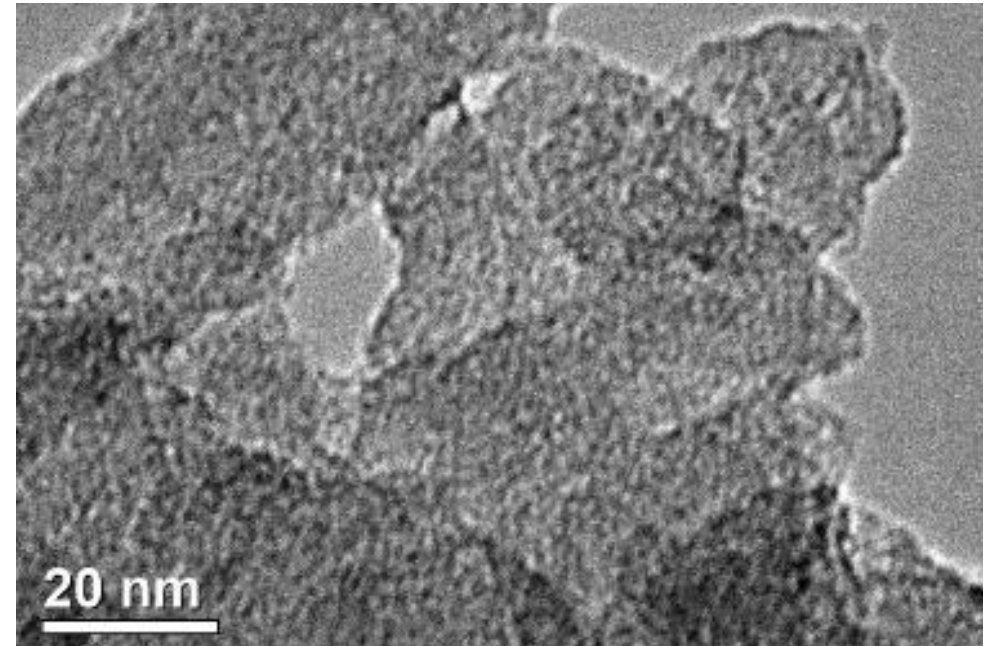


Рис. 12. ВР ПЭМ изображение частиц твердого продукта крекинга ВГ

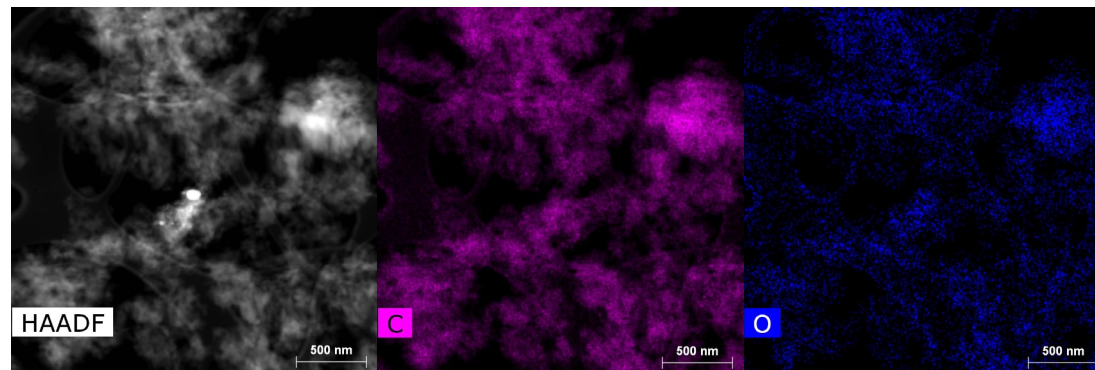


Рис. 13. STEM HAADF изображение твердой фазы при плазмохимическом крекинге вакуумного газойля (700В)

Табл. 16. Элементный состав твердого продукта

Элемент	Серия	Net	%масс.	норм. %масс	норм. %ат	Ошибка, в %масс (3 Sigma)
Углерод	K-series	13869	97.03655	97.03655	98.46951	9.15142
Кислород	K-series	349	1.058631	1.058631	0.806467	0.269668
Сера	K-series	760	1.904819	1.904819	0.724027	0.348972
		Сумма:	100	100	100	

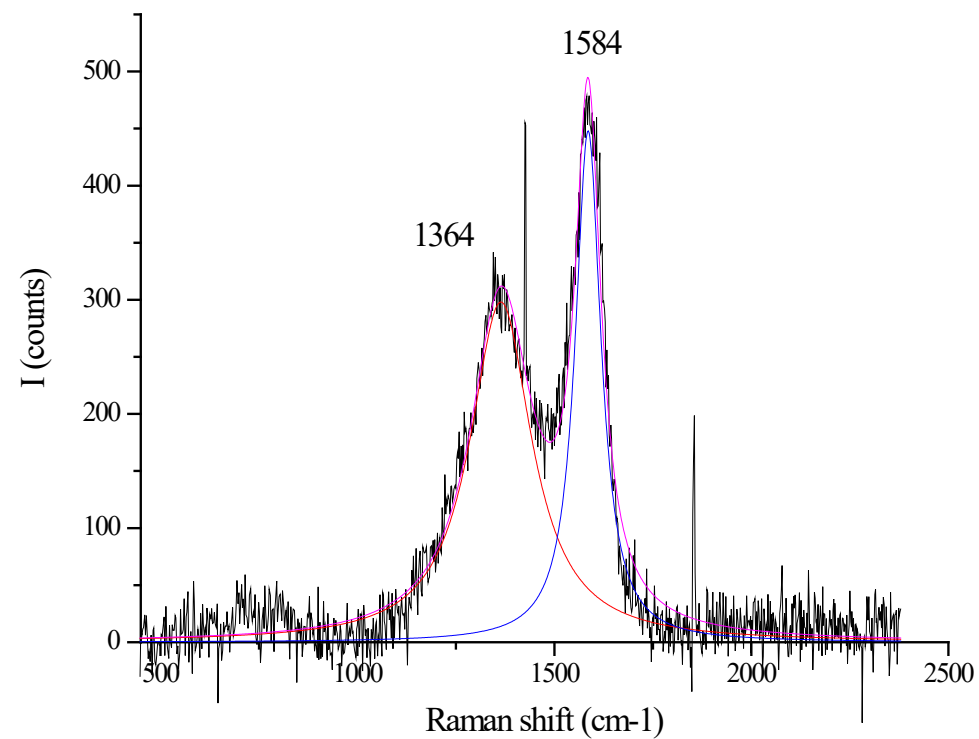


Рис. 14. КР спектр твердой фазы при плазмохимическом крекинге ВГ (700В)

Табл. 17. Характеристики электрических разрядов в процессе плазмохимического крекинга ОКК на лабораторной установке

Напряжение, В	100	200	300
Емкость конденсатора, мФ	1		
Время эксперимента, мин	60	25	25
Средняя длительность импульса, мс	0.73	0.81	0.78
Средняя частота импульса, Гц	0.86	0.63	0.71
Средняя амплитуда импульса, А	108.2	320.0	289.8
Средняя энергия импульса, Дж	0.02	0.15	0.18

Табл. 18. Характеристики плазменного крекинга ОКК и состав газа (%мол) при напряжении 100-300В

Напряжение, В	100			200	300
	1 ч	3 ч	6 ч	25 мин	25 мин
Время эксперимента	1 ч	3 ч	6 ч	25 мин	25 мин
Выход газа, % масс	0.4	0.8	1.5	0.55	1.2
Поток газа, мл/мин	3.19	2.06	1.83	15.68	30.41
Энергозатраты, кВт·ч	0.04	0.13	0.25	0.02	0.03
Энергозатраты, кВт·ч/кг газа	363.6	565.2	595.2	133.3	90.9
H ₂	54.8	52.9	49.9	68.9	65.5
CH ₄	6.1	5	6.3	5.4	6.3
C ₂ H ₄	3.6	3.7	4.2	2.5	2.7
C ₂ H ₆	0.4	0.5	0.6	0.1	0.1
C ₂ H ₂	31.7	31.8	34.6	21.6	23.5
C ₃ H ₈	0.6	0.8	0.8	0.4	0.4
C ₃ H ₄	2.5	4.9	3.2	0.7	1
1,3-C ₄ H ₆	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
C ₄ H ₁₀	0.1	0.2	0.1		0.1
C ₅ H ₁₂	0.1	0.1	0.3	0.3	0.25
C ₆ ⁺					0.05

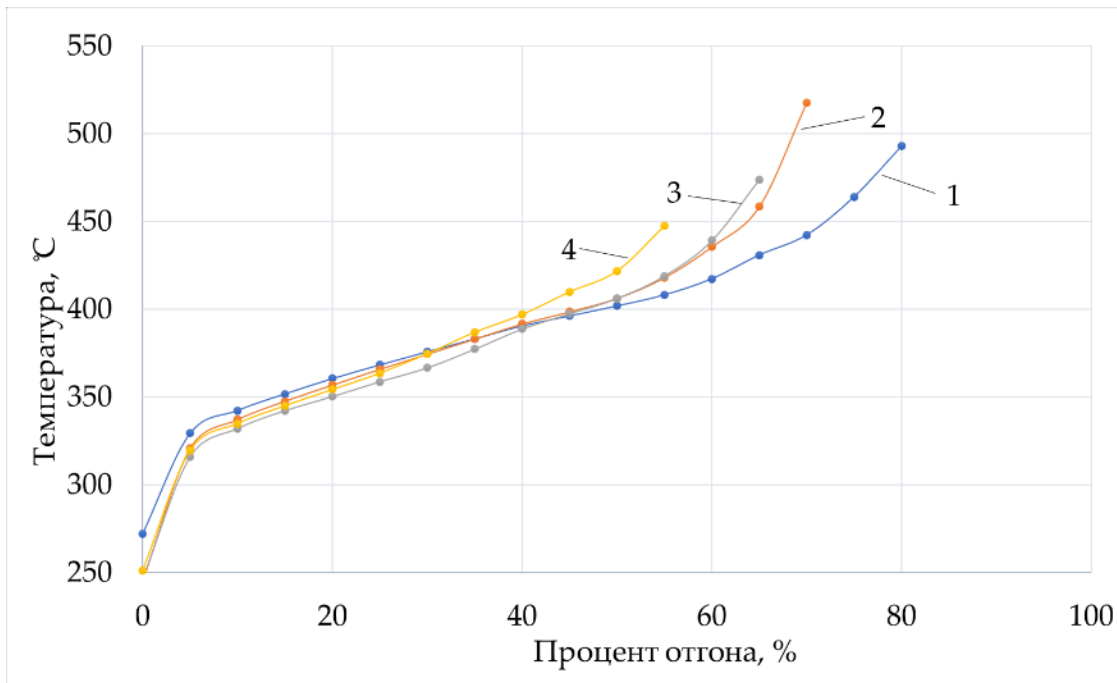


Рис. 15. Фракционный состав исходного ОКК (1) и продуктов крекинга ОКК 100В 1ч (2), 200В 25мин (3), 300В 25мин (4).

Табл. 19. Характеристики ОКК и жидких продуктов крекинга ОКК при 100-300В

	ОКК	Кубовый остаток		
		100	200	300
Напряжение, В		100	200	300
Плотность при 20 °С, г/см ³	1.106	1.108	1.108	1.114
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	10.332	11.707	12.426	15.923
Содержание серы, %	2.92	2.918	-	-
Нелетучий остаток, %	15.9	28.5	30.8	38.4
Температура начала кипения, °С	272.2	245.1	246.3	251.3
Температура конца кипения, °С	623.4	641.0	613.7	617.6
Объем отгона, %	84.1	71.5	69.2	61.6

Табл. 20. Характеристики электрических разрядов в процессе плазмохимического крекинга ОКК на секционной установке

Напряжение, В	300	500	700
Средняя длительность импульса, мс	1.15	1.19	1.14
Средняя частота импульса, Гц	29.9	45.37	31.5
Средняя амплитуда импульса, А	6.27	6.85	8.64
Средняя энергия импульса, Дж	0.05	0.16	0.19

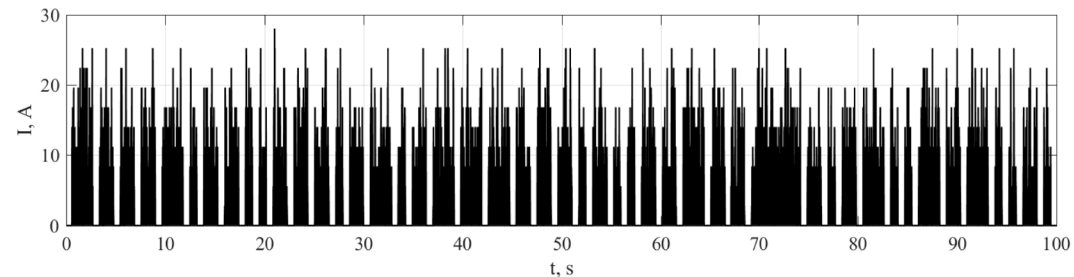
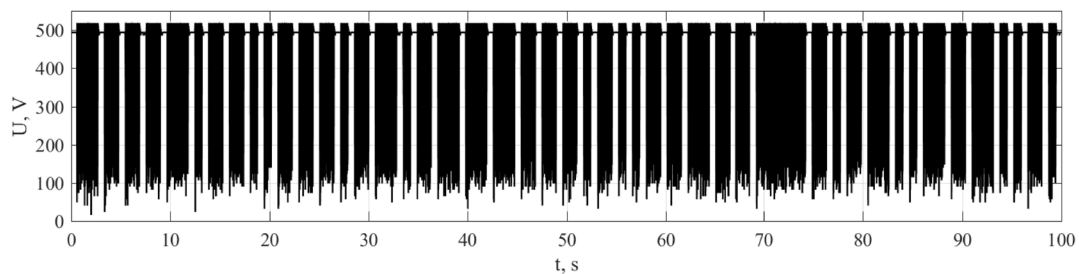


Рис. 16. Осциллограмма при напряжении 500В

Табл. 21. Характеристики плазменного крекинга ОКК и состав газа (%мол) при напряжении 300-700В

Напряжение, В	700	500	300
Время эксперимента, мин	170	227	113
Конверсия, %масс	77.79	78.87	15.6
Выход газа, %масс	12.79	19.99	56.20
Выход твердых продуктов, % масс	87.21	80.01	43.80
Энергозатраты, кВт·ч/кг ОКК	3.45	3.30	3.60
Энергозатраты, кВт·ч/кг газа	27.01	16.51	6.40
Поток газа, мл/мин	360.47	450.65	581.47
H ₂	63.4	63.04	62.6
CH ₄	6.28	7.70	7.3
C ₂ H ₄	3.23	3.43	3.7
C ₂ H ₆	0.22	0.37	0.42
C ₂ H ₂	23.57	21.80	21.42
C ₃ H ₈	0.71	0.84	0.92
C ₃ H ₄	0.57	0.66	1.07
1,3-C ₄ H ₆	0.15	0.27	0.41
C ₄ H ₁₀	0.36	0.41	0.48
C ₅ H ₁₂	0.89	1.02	1.16
C6+	0.61	0.47	0.52

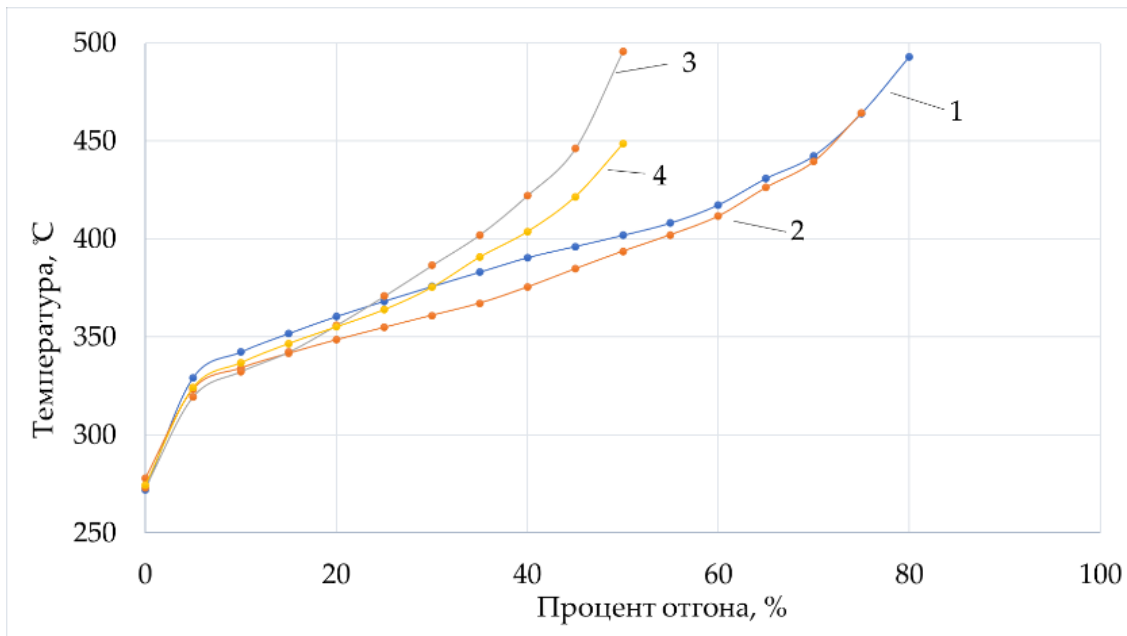


Рис. 16. Фракционный состав исходного ОКК (1) и продуктов крекинга при напряжении 300В (2), 500В (3), 700В (4)

Табл. 22. Характеристики ОКК и жидких продуктов крекинга ОКК 300-700В

	ОКК	Кубовый остаток		
		300	500	700
Напряжение, В		300	500	700
Плотность при 20 °С, г/см ³	1.106	1.106	-	-
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	10.332	15.622	-	-
Содержание серы, %	2.92	2.877	-	2.734
Нелетучий остаток, %	15.9	21.2	45.9	45.7
Температура начала кипения, °С	272.2	277.9	273.3	274.5
Температура конца кипения, °С	623.4	537.6	629	620.1
Объем отгона, %	84.1	78.8	54.1	54.3

Табл. 23. ^1H ЯМР анализ жидких продуктов крекинга ОКК

ЯМР ^1H диапазон, м.д.		9.0-8.3	8.3-7.3	7.24-6.5	4.4-2.4	2.4-2.1	2.1-1.05	1.05-0.3	F_{HA}
Образец	Напряжение, В	H_{ar} , %			H_{al} , %				
ОКК	0	5.57	30.72	2.48	33.85	2.15	20.16	5.07	0.3877
	300	4.91	30.20	2.47	32.11	2.22	20.82	7.27	0.3758
	500	4.80	29.38	3.69	28.20	2.77	23.06	8.10	0.3787
	700	5.66	29.55	1.44	31.86	2.27	21.15	8.06	0.3666

Плазмохимический крекинг остатка каталитического крекинга



А – кубовый остаток (700В),
Б – твердый продукт после экстракции
гептаном и фильтрации



В – кубовый остаток (500В),
Г – твердый продукт



Д – кубовый остаток (300В),
Е – твердый продукт

Анализ твердых продуктов плазмохимического крекинга ОКК

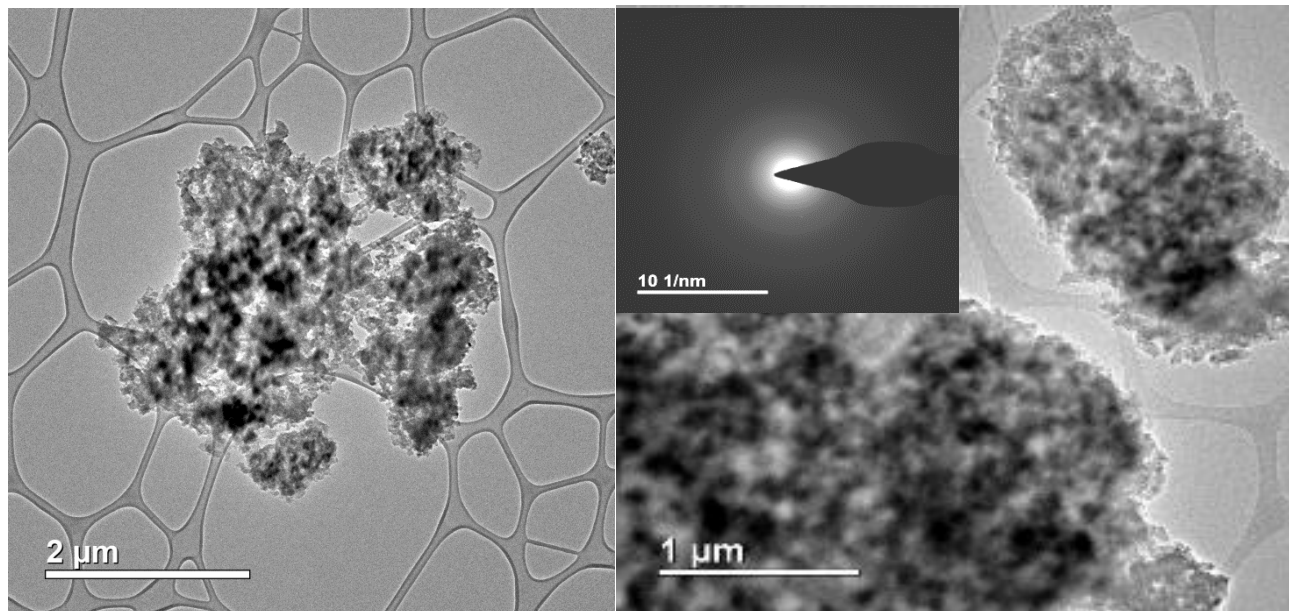


Рис. 17. Светопольные ПЭМ изображения продукта крекинга ОКК.

На вставке электронограмма частиц твердой фазы.

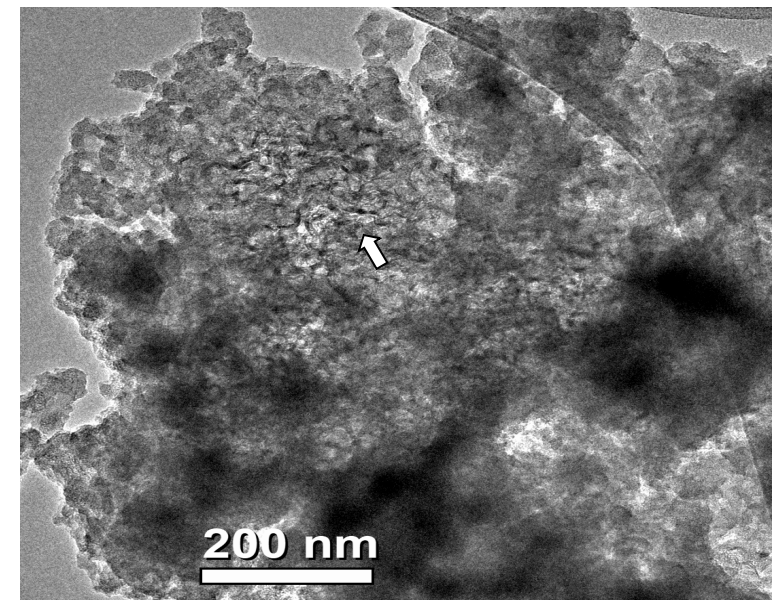


Рис. 18. Светопольные ПЭМ изображения твердого продукта ОКК. Стрелкой показаны графитовые волокна.

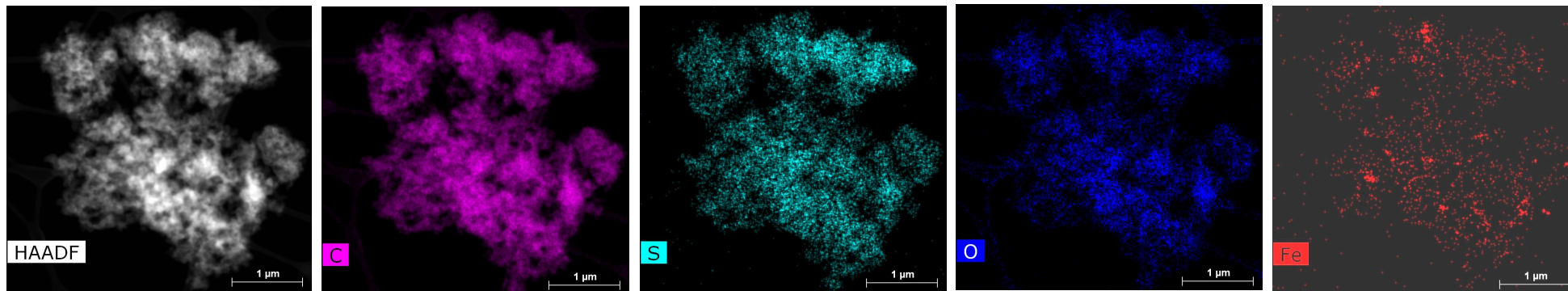


Рис. 19. STEM HAADF изображение твердой фазы при плазмохимическом крекинге ОКК (700В)

Табл. 24. Элементный состав твердого продукта

Элемент	Серия	Net	%масс.	норм. %масс	норм. %ат	Ошибка, %масс (3 Sigma)
Углерод	K-series	975	96.23849	96.23849	98.64846	12.74446
Железо	K-series	46	2.176874	2.176874	0.479904	1.113559
Кислород	K-series	16	0.682684	0.682684	0.525335	0.590686
Сера	K-series	24	0.901948	0.901948	0.46304	0.633261
		Сумма:	100	100	100	

Анализ твердых продуктов плазмохимического крекинга ОКК

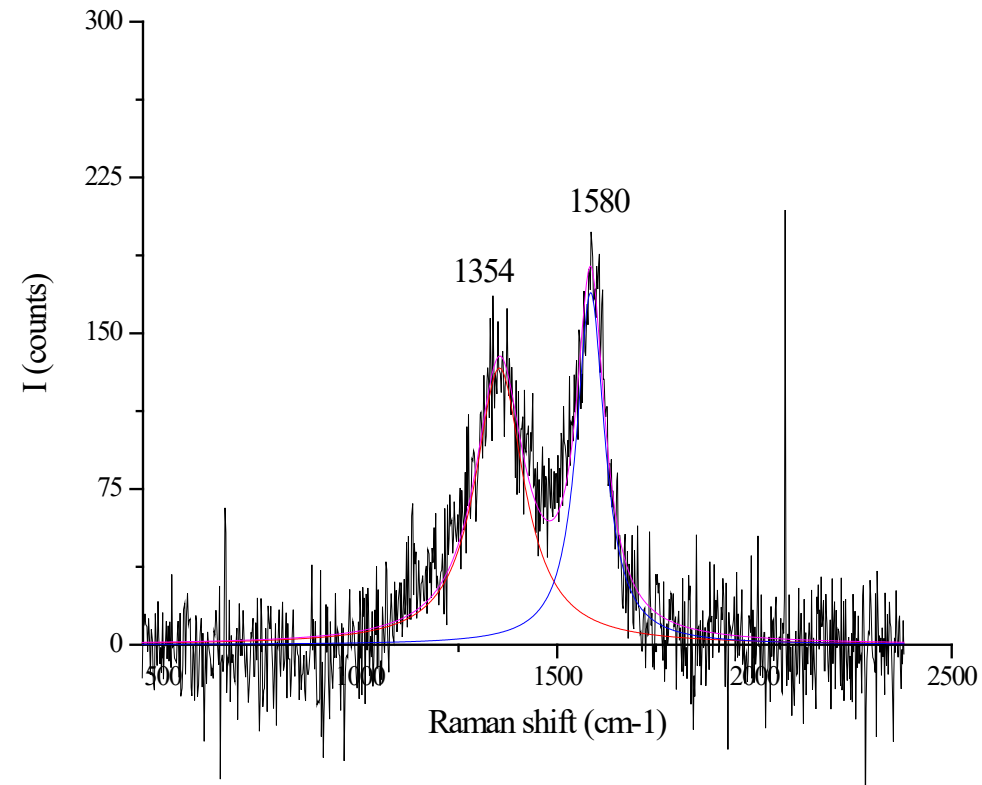


Рис. 20. КР спектр твердой фазы при плазмохимическом крекинге ОКК (700В)

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Titov, E.Y.; Bodrikov, I.V.; Serov, A.I.; Kurskii, Y.A.; Titov, D.Y.; Bodrikova, E.R. Liquid-Phase Non-Thermal Plasma Discharge for Fuel Oil Processing. *Energies* **2022**, *15*, 3400. <https://doi.org/10.3390/en15093400> (Q1, WoS, Scopus)

Участие на научных мероприятиях :

1. Титов Е.Ю. «Плазмохимический крекинг тяжелых нефтепродуктов в жидкой фазе», устное выступление, Международный форум «Нефть и газ – 2022», г. Москва, 25-29 апреля, 2022г.