

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»

На правах рукописи



Лаврова Анна Сергеевна

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ИГОЛЬЧАТОГО КОКСА ИЗ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
кандидат химических наук,
доцент Дронов Сергей Вячеславович

Санкт-Петербург – 2024

Оглавление

Введение.....	3
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1 Современное состояние производства игольчатого кокса в РФ и за рубежом	8
1.2 Химизм коксообразования.....	11
1.3 Технологии получения игольчатого кокса	23
Глава 2. Экспериментальная часть	33
2.1 Объекты исследования	33
2.2 Методика коксования	34
2.3 Методы исследования нефтяного сырья и дистиллятов коксования	38
2.5 Определение углеводородного состава газов коксования	42
2.6 Расчет статистических критериев.....	44
Глава 3. Обсуждение результатов	46
3.1 Коксование тяжелого газойля каталитического крекинга	46
3.2 Коксование дистиллятов коксования тяжелого газойля каталитического крекинга.....	64
3.3 Коксование гудрона	68
3.4 Коксование тяжелой смолы пиролиза.....	79
Глава 4. Разработка многофакторной модели зависимости выхода кокса от свойств сырья и давления коксования	89
Заключение	98
Список литературы	99
Приложение А	112
Приложение Б	115

Введение

Актуальность темы

Игольчатый кокс – высокоструктурированный углеродный продукт с низким содержанием металлов и серы, характеризуется высокой электропроводностью, низким коэффициентом температурного расширения. Игольчатый кокс необходим для получения графитированных электродов сверхвысокой мощности, используемых для выплавки стали в электродуговых печах. Чем выше степень структурированности кокса, тем выше термопрочностные и электрические свойства изготавливаемых на его основе графитированных электродов. Поэтому наиболее важным параметром качества игольчатого кокса является микроструктура.

Потребность РФ в игольчатом коксе составляет до 100 тыс. т год. В настоящий момент рынок игольчатого кокса является полностью импортозависимым. Таким образом, существует острая потребность в игольчатом коксе. Сырьевая база для получения такого вида кокса ограничена, в связи с чем необходимо вовлекать альтернативное сырье – как проводя его подготовку (термообработка, гидрооблагораживание), так и осуществляя подбор параметров коксования. Поскольку требования к сырью нефтяного кокса, в том числе игольчатого, по ряду показателей различны и противоречивы, необходима разработка эмпирической зависимости выхода и качества кокса от свойств сырья и режима коксования. В соответствии с вышеизложенным, предлагаемая тема по изучению коксования нефтяного сырья и получению игольчатого кокса является **актуальной**.

Степень разработанности темы

В настоящий момент в РФ игольчатый кокс получают только из тяжелого газойля каталитического крекинга комплекса в рамках опытно-промышленных пробегов. При запуске установки замедленного коксования выпуск игольчатого кокса на данном сырье составит 31 тыс. т год. Как отмечено выше, потребность игольчатого кокса в РФ составляет до 100 тыс. т год. Для удовлетворения данной

потребности необходимо осуществлять поиск альтернативных сырьевых источников. Исследование процесса получения игольчатого кокса позволит приблизиться к решению данной проблемы и расширению сырьевой базы данного продукта. Изучению процесса получения кокса из нефтяного сырья посвящены фундаментальные труды М.М. Ахметова, И.Р. Кузеева, Г.Г. Валявина, В.П. Запорина, Н.К. Кондрашевой, О.Ф. Глаголевой, В. М. Капустина, В.А. Рудко, С.С. Косицыной и других авторов. Однако, изменение химического состава дистиллятов коксования с ростом температуры в процессе коксования ранее не изучалось. Данные по химическому составу дистиллятов коксования нефтяного сырья, по качеству коксов из них в зависимости от давления, в литературе практически отсутствуют. В данной работе рассмотрены вышеуказанные вопросы.

Цели и задачи работы

Целью работы является установление закономерностей процесса коксования, обеспечивающего получение игольчатого кокса, и создание эмпирической модели зависимости выхода и качества кокса от свойств нефтяного сырья и давления коксования.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Исследование влияния параметров процесса коксования нефтяного сырья на выход и качество кокса;
2. Установление тенденций изменения химического состава дистиллятов коксования с ростом температуры в процессе коксования;
3. Определение выхода и качества кокса из дистиллятов коксования при различном давлении;
4. Разработка эмпирической модели, описывающей зависимость выхода и качества кокса от свойств сырья и давления коксования.

Научная новизна

1. Установлено, что зависимость микроструктуры кокса от давления в диапазоне 0,1-2,5 МПа имеет экстремальный характер с максимумом: для тяжелого газойля каталитического крекинга при 1,5 МПа, для гудрона западно-сибирских нефтей при 0,4 МПа, для тяжелой смолы пиролиза при 0,8 МПа.
2. Выявлено изменение химического состава дистиллята коксования с ростом температуры в процессе коксования для нефтяного сырья. Вероятными основными коксообразующими компонентами являются гибридные и полициклоароматические соединения.
3. Впервые показано, что при коксовании дистиллята коксования тяжелого газойля каталитического крекинга получается кокс с оценкой микроструктуры 4,3-4,9 баллов.
4. Разработана эмпирическая модель, описывающая зависимость выхода и качества кокса от свойств сырья и режима коксования, для тяжелого газойля каталитического крекинга, гудрона западно-сибирских нефтей и тяжелой смолы пиролиза.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Определены параметры коксования нефтяного сырья, обеспечивающие получение игольчатого кокса;
2. Установлено, что перспективным альтернативным сырьем игольчатого кокса является тяжелая смола пиролиза;
3. Предложенная эмпирическая модель зависимости выхода и качества кокса от свойств сырья и давления коксования для нефтяного сырья, позволяет прогнозировать выход и качество кокса из нефтяного сырья.

Методология и методы исследования

Методология исследования включает в себя анализ нефтяного сырья с определением физико-химических свойств; проведение процесса коксования; анализ продуктов коксования.

В работе использованы следующие физико-химические методы анализа: хромато-масс-спектрометрия, оптическая микроскопия, рентгенодифрактометрия, рентгенофлуоресцентный анализ. Технический анализ образцов кокса проводился по стандартным методикам – ГОСТ 26132-84, ГОСТ 22898-78, ГОСТ 10220-2023, ГОСТ 22692-77, ГОСТ Р 55660-2013, ГОСТ 8606-2015.

Положения, выносимые на защиту:

1. Влияние давления на выход и микроструктуру кокса при коксовании тяжелого газойля каталитического крекинга, гудрона, тяжелой смолы пиролиза.
2. Влияние температуры на химический состав дистиллятов коксования нефтяного сырья;
3. Влияние давления на выход и качество коксов из дистиллятов коксования тяжелого газойля каталитического крекинга;
4. Эмпирическая модель зависимости выхода и качества кокса от свойств сырья и режима коксования для тяжелого газойля каталитического крекинга, гудрона и тяжелой смолы пиролиза.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов основывается на применении стандартных методов определения физико-химических свойств объектов исследования.

Результаты диссертационной работы представлены в виде устных докладов на научных конференциях:

-научно-технические конференции Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) «Неделя науки» (Санкт-Петербург, 2016, 2018-2023 гг.);

-научная конференция, посвященная 190-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) (Санкт-Петербург, 2018 гг.)

Основные результаты работы изложены в 13 публикациях, в том числе в 6 статьях, опубликованных в журналах, включенных в перечень научных изданий ВАК РФ и 7 тезисах докладов на научных конференциях.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Современное состояние производства игольчатого кокса в РФ и за рубежом

Игольчатый кокс – высокоструктурированный углеродный продукт с низким содержанием металлов и серы, характеризуется высокой электропроводностью, низким коэффициентом температурного расширения, ярко выраженной анизотропией волокон. Основными характеристиками игольчатого кокса являются: высокая оценка микроструктуры ($>5,0$ балла); низкое содержание золы ($<0,4\%$); низкий коэффициент термического расширения ($<2,7 \cdot 10^{-6}$); высокая действительная плотность ($>2,12$ г/см³); низкое содержание гетероэлементов, таких как сера ($<0,5\%$) и азот ($<0,54\%$); хорошая графитируемость; низкая реакционная способность [1-4].

Основными областями применения игольчатого кокса являются производства графитовых электродов (80%), литий-ионных анодов (10%) специальных углеродных материалов (8%) и других (2%).

Игольчатый кокс – ключевое сырье для производства графитированных электродов марки ЭГСП/UHP (Ultra High Power), применяемых в электросталеплавлении для передачи в высокомошные электродуговые печи электричества и создания температуры, достаточной для расплавления лома и производства стали [3-6]. Электроды марки ЭГСП-UHP предназначены для дуговых печей сверхвысокой мощности, токовые нагрузки на электроды в процессе эксплуатации достигают до 100 кА. Чем выше степень структурированности кокса, тем выше термическая и электрические свойства изготавливаемых на его основе графитированных электродов. Поэтому наиболее важным параметром качества игольчатого кокса является микроструктура.

Мировой рынок игольчатого кокса непрерывно растет (с 3,54 млрд дол. в 2017 г. до 4,15 млрд дол. в 2021 г.) [7]. В 2022 г. производственные мощности представлены 23 компаниями, семь из которых располагаются в трех странах –

три в США, три в Японии и одна в Корее, остальные находятся в Китае. По данным [8], ожидается, что общий объем мирового рынка игольчатого кокса вырастет до 3,37 млн метрических тонн к 2028 году при среднегодовом темпе роста 12,07%.

Основные производители и мощности по производству игольчатого кокса представлены в таблице 1 [7,9].

Таблица 1 – Основные производители и мощности по производству игольчатого кокса в 2021 году

Производитель	Страна	Выпуск, тыс. т	Сырье
Conoco Phillips Limited	США	450	Нефтяное
GrafTech International	США	140	Нефтяное
Mitsubishi Chemical Holding Corporation	Япония	80	Угольное
Nippon Steel Chemical & Material Co.Ltd.	Япония	95	Нефтяное
		110	Угольное
Sumitomo Corporation	Япония	70	Нефтяное
Posco Chemical	Корея	63	Угольное
16 компаний	Китай	501	Нефтяное
		261	Угольное
Всего:		1770	

Промышленное производство игольчатого кокса в РФ не осуществляется. Группа «Эл-6» является единственным в России потребителем нефтяного игольчатого кокса, монополистом в производстве графитированных электродов марок SHP и UHP. В группу «Эл-6» входят два крупнейших электродных завода – Новосибирский и Новочеркасский, на которых выпускаются графитированные электроды марки UHP. Потребность предприятий Эл-6 в игольчатом коксе

составляет до 100 тыс. т/г. Потребность металлургии в игольчатом виде кокса непрерывно возрастает [7,10,11].

Нефтяные коксы подразделяются на рядовые и специальные.

По содержанию серы рядовые нефтяные коксы подразделяются на:

- 1) малосернистые с массовой долей серы не более 1%, применяются в производстве графитированных электродов марок УНР и НР и конструкционных материалов;
- 2) среднесернистые с массовой долей серы не более 1,5% применяются в анодах для производства алюминия и карбидах;
- 3) сернистые с массовой долей серы не более 4%, после удаления серы могут использоваться в качестве сырья для выпуска анодов;
- 4) высокосернистые с массовой долей серы не менее 4% используются как восстановители и сульфидирующие агенты [12-15].

Малосернистые коксы с содержанием серы менее 1% для производства электродной продукции в России не производят [16,17]. Электродные заводы вынуждены покупать такой кокс для производства рядовой электродной продукции в объемах до 100 тыс. т/год за рубежом [1]. Существующий дефицит малосернистого кокса покрывается импортным материалом с крайне отличающимися природой и качеством [18].

Одновременно, наблюдается постоянный рост производства и потребления нефтяных коксов. Мировое потребление кокса в алюминиевой промышленности и электрометаллургии находится на уровне 14 млн. т/год [19]. В РФ общая потребность ОК «РУСАЛ» – около 500 тыс т/год, при этом ведется строительство Богучанского и Тайшетского алюминиевых заводов, следовательно потребность в нефтяном коксе будет расти. Алюминиевая промышленность использует для производства анодов в основном кокс марки КЗА, так называемый электродный кокс, с содержанием серы 1,5% [20].

Выводы по главе. В РФ существует потребность в игольчатом коксе и малосернистом. Для решения данной проблемы необходимо искать альтернативное сырье игольчатого кокса, разрабатывать технологии,

позволяющие получать кокс с наилучшей микроструктурой из используемого в настоящий момент нефтяного сырья.

1.2 Химизм коксообразования

Игольчатый кокс относится к высокоуглеродистым продуктам реакций уплотнения и поликонденсации нефтяного сырья, на молекулярном уровне характеризующийся наличием протокристаллических и аморфных составляющих различных модификаций углеродных соединений со сложной архитектурой полидисперсных пор [21]. В ходе термического разложения тяжелого нефтяного сырья в процессе коксования протекает совокупность последовательно-параллельных реакций деалкилирования и дегидроконденсации, что обуславливает сложность химизма данного процесса.

Термическое разложение нефтяного сырья подробно изложено в работах [22-25].

Общая закономерность поведения углеводородов в термических процессах: чем больше атомов углерода в молекуле, тем легче углеводороды подвергаются расщеплению. В остальном различные классы углеводородов при термическом расщеплении ведут себя по-разному. Согласно термическому распаду, в первую очередь, подвергаются высокомолекулярные углеводороды и их производные, в структуре которых имеются одинарные алифатические связи. При этом реакции распада более вероятны, чем реакции дегидрирования. Крекирующая способность углеводородов уменьшается в ряду: нормальные парафины > изопарафины > циклопарафины > ароматические > нафтеноароматические > многоядерные ароматические.

Особенностью ароматических углеводородов является их склонность к реакциям уплотнения с образованием конденсированных ароматических углеводородов; реакции уплотнения могут также происходить между молекулами ароматического и непредельного углеводородов. Продукты уплотнения являются исходным материалом для образования смолисто-асфальтовых и коксовых веществ.

В результате разложения высокомолекулярных компонентов (распад боковых и соединительных цепочек в молекулах асфальтенов и смол; разрушение нафтеновых колец – исчезновение алифатических цепочек в структуре компонентов осадка, приводящее к уплотнению) в нефтяных остатках остаются прочные связи, а слабые исчезают. Этот отбор связей по прочности и определяет общее направление распада и поликонденсации компонентов осадка, следовательно, происходит непрерывное уплотнение и упрочнение молекулярной структуры.

Начало образования продуктов уплотнения зависит от состава исходного сырья и режима крекинга. Основными коксообразующими соединениями (коксогенами) являются смолы и асфальтены, а также полициклические ароматические углеводороды.

В работах [26-27] проведено исследование термических превращений фракций насыщенных и ароматических углеводородов на основе изучения состава продуктов их термолиза. Показано, что при термолизе (450°C) фракций насыщенных и ароматических углеводородов, выделенных из тяжелой нафтовой нефти, протекают реакции конденсации циклических алканов и ароматических углеводородов, приводящие к образованию смол и асфальтенов. В этих реакциях участвуют моно -(циклопентаны и циклогексаны), би- и тетрацикланы, алкилзамещенные бензолы, дибензотиофены и полиарены. Увеличение относительного содержания н-алканов в термолизате насыщенных углеводородов может быть связано с деструкцией цикланов, содержащих длинные алкильные заместители.

Моно- и бициклические углеводороды масел реагируют двумя путями. Как парафино-нафтеновые углеводороды, они могут подвергаться крекингу. Вместе с тем, благодаря наличию в молекулах нафтеновых циклов с подвижными атомами водорода, становятся возможными реакции перераспределения водорода. В результате этого процесса часть молекул превращается в насыщенные углеводороды и крекируется, другая часть становится более ароматичной и пополняет твердую фазу асфальтенов.

Образование кокса начинается только после значительной деструкции исходного сырья по следующей схеме [28-31]:

масла → смолы → асфальтены → карбоиды

Реакции деструкции и поликонденсации проходят по радикально-цепному механизму. Кроме образования алкильных радикалов происходит образование аллильных и бензильных типов радикалов. Бензильный и аллильный типы радикалов в дальнейшем участвуют в реакциях уплотнения. Конечный продукт – кокс (карбоиды) образуется через промежуточные продукты деструкции и уплотнения – смолы и асфальтены.

Высокомолекулярные соединения – это полициклоароматические вещества, смолы, высокомолекулярные парафино-нафтеновые углеводороды, асфальтены – т.е. соединения с большой молекулярной массой, переходящие впоследствии в карбены и карбоиды, склонные к структурированию, а также образующие обратимые структуры – физические ассоциаты и необратимые кристаллиты – в результате появления химических связей.

Данный подход объясняет химизм термических превращений нефтяных остатков, но не раскрывает образования кокса различной структуры [32].

В работе [33] было установлено, что в процессе коксования кроме химических стадий происходят определенные стадии, обусловленные физическими факторами. Установлено, что кокс начинается образовываться только при достижении максимального выхода асфальтенов, что не соответствует обычным закономерностям последовательных реакций. Изменение концентрации асфальтенов и кокса со временем реакции соответствует началу коксообразования при достижении порогой концентрации, при которой нелетучий остаток термолиза застудневает, концентрация асфальтенов далее остаётся постоянной (при уменьшении количества остатка в результате продолжения выделения летучих); скорость накопления кокса, с учетом выхода кокса при разложении крекинг-асфальтенов равна скорости накопления асфальтенов в остатке до начала коксообразования [34]. Выход кокса тем выше, чем больше в сырье асфальтенов и выше его ароматизованность. Чем выше ароматизованность жидкого продукта в

коксовой камере, тем выше пороговая концентрация асфальтенов, при которой раствор застудневает и начинается коксообразование. При достижении критической концентрации асфальтенов происходит структурный фазовый переход. Достижение состояния застудневания является обязательным условием образования кокса. При выделении асфальтенов из раствора происходит их конденсация до кокса. Термическое разложение асфальтенов происходит непосредственно с образованием кокса (без промежуточных стадий) и легких продуктов.

Каждый последующий продукт уплотнения обладает все более высоким значением молекулярной массы и степенью ароматичности, а также уменьшающейся растворимостью в органических растворителях. В качестве конечного продукта образуется твердое углеродистое вещество – кокс. Отсюда сделан вывод об определяющем влиянии свойств растворителя на кинетику коксообразования. В высокоароматизированных растворителях выделение асфальтенов происходит только непосредственно при застудневании раствора. В среде с низкой растворяющей способностью («плохой растворитель») фаза асфальтенов выделяется при накоплении даже незначительной концентрации, что приводит к быстрому закоксовыванию [35, 36].

В работе [37] отмечается, что при термолизе нефтяных смол и пеков каменноугольной смолы наблюдается образование анизотропных сферических частиц, диаметром порядка 0,1 мкм (мезофаза), которые нерастворимы в углеводородных растворителях. Структурно-химические особенности и физические свойства коксов обусловлены процессами формирования жидкокристаллических дискоидальных структур – мезофазы. Жидкокристаллический характер мезофазных превращений был предложен Бруксом и Тейлором [38]. Мезофазное превращение протекает в интервале температуры 390-520°C и представляет собой фазовый переход в жидком состоянии, в процессе которого большие полимеризованные ароматические молекулы изотропной пековой массы располагаются параллельно и образуют анизотропные жидкие кристаллы мезофазы [39]. Мезофаза – жидкие кристаллы,

возникающие в процессе карбонизации пеков, остатков и индивидуальных ароматических углеводородов [40].

Химический состав изотропного пека, в котором образуются и растут сферы мезофазы, является очень сложным. Детальные исследования этих процессов встречают значительные трудности, связанные со сложностью химического состава коксуемого сырья и со вторичными взаимодействиями – рекомбинацией радикалов, взаимным влиянием и взаимодействием различных углеводородов с разной активностью, поликонденсационными процессами [39]. Процесс мезофазных превращений в ходе коксообразования подробно рассмотрен в работах [24, 25, 29, 41, 42], он включает следующие стадии:

1. Накопление конденсированных макромолекул в жидкой фазе – полиароматических углеводородов, смол и асфальтенов, по мере протекания реакций крекинга и конденсаций. Стадия завершается образованием нефтяного пека.
2. Выделение отдельной фазы асфальтенов, из которой под воздействием сил межмолекулярного взаимодействия растут сферы мезофазы, то есть слоистая жидкокристаллическая фаза, формирующаяся при достижении определенной степени глубины конденсации. Увеличение размеров сфер мезофаза происходит и за счет конденсации молекул из изотропной фазы, и за счет слияния близлежащих сфер.
3. Конденсация ориентированных макромолекул мезофазы, приводящая к образованию твердого углеродного каркаса. Данная стадия сопровождается существенной деформацией частиц мезофазы. При увеличении степени деформации происходит образование вытянутых агрегатов из слившихся частиц. В этом случае при дальнейшей карбонизации образуется ориентированная микроструктура кокса. Следует отметить, что предварительная ориентация макромолекул сохраняется в скелете кокса и при дальнейшей карбонизации.

Предполагаемая схема образования жидкокристаллической структуры (мезофазы) при карбонизации нефтяных остатков [43] представлена на рисунке 1.

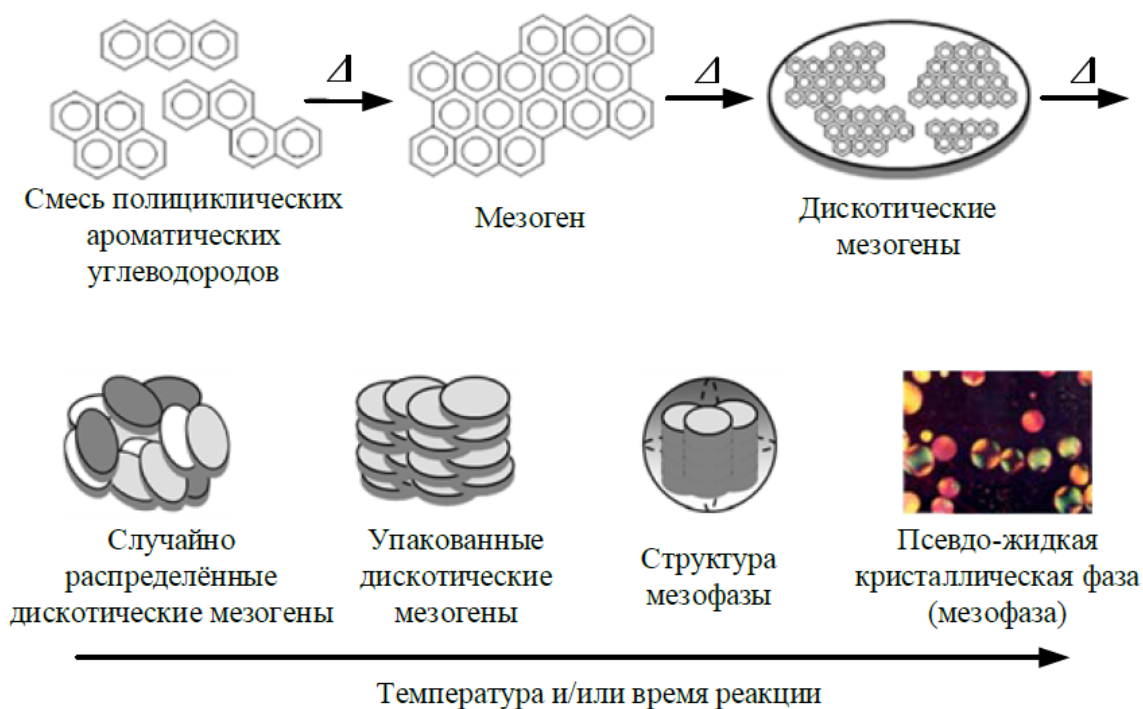


Рисунок 1 – Предполагаемая схема образования жидкокристаллической структуры (мезофазы) при карбонизации нефтяных остатков

Мезофазное превращение представляет собой процесс упорядочения больших плоских ароматических молекул с образованием жидких кристаллов нематического типа, сопровождающийся дальнейшей конденсацией с небольшими потерями водорода. В результате этого мезофаза становится нерастворимой. Жидкие кристаллы образуются в результате реакций, включающих термическую диссоциацию связей в наиболее активном месте молекул и конденсацию возникающих свободных радикалов в большую плоскую ароматическую молекулу [39].

Мезофазные превращения зависят от группового химического состава сырья, его молекулярной структуры, наличия в сырье карбоидных групп и неплавких дисперсных компонентов, вязкости системы, технологических параметров процесса коксования [44]. Несмотря на исчерпывающее объяснение формирования различных структур коксов, теория коксообразования через мезофазные превращения не дает объяснений образования определенной структуры кокса.

Следующим шагом в исследованиях процесса коксообразования стало изучение коллоидных свойств нефтепродуктов, а также попытка объяснить процесс коксообразования через свойства коллоидных систем. Процесс структурирования в жидкой фазе основан на представлении нефтяных остатков как смеси низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений [45-47].

Нефтяные фракции, взаимодействуя с вышеописанными ассоциатами, образуют вокруг них сольватную оболочку, толщина которой может быть различна. При этом образуется так называемая «сложная структурная единица» (CSE).

По Ахметову М.М. [1] в конечном итоге высокомолекулярные соединения, парафино-нафтеновые, полициклоароматические ароамтические углеводороды, смолы и асфальтены в результате термической деструкции превращаются в низкомолекулярные соединения и карбены-карбоиды-кокс согласно схеме, представленной на рисунке 2.

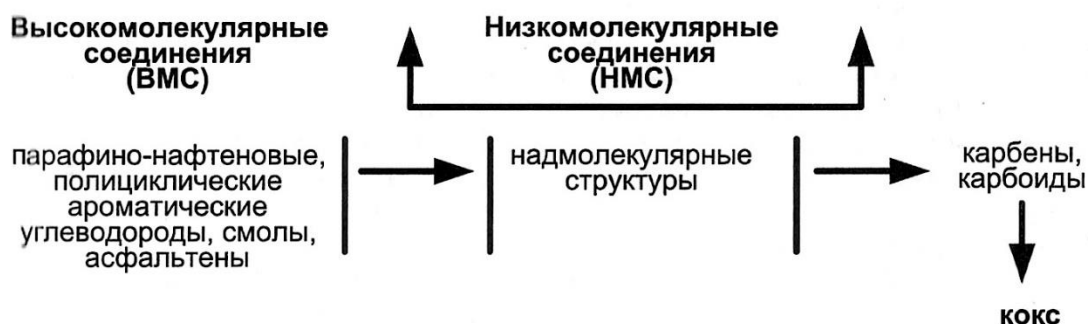


Рисунок 2 – Схема коксообразования по Ахметову М.М. [1]

К началу мезофазного превращения присутствующие в пеках вещества в основном представляют собой полиядерные углеводороды и некоторые азот- и кислородсодержащие соединения. Эти соединения в условиях карбонизации разлагаются по радикальному механизму с незначительным выделением водорода и последующим образованием более сложных компланарных областей [39]. Исходя из представлений о химическом составе сырья считается, что в состав мезофазы нефтяного сырья могут входить:

-голаядерные полициклоароматические и периконденсированные ароматические углеводороды и гетероатомные органические соединения;

-голаядерные полициклоароматические углеводороды и гетероатомные органические соединения типа одно- или разнотипнозвенных полиарренов;

-полиарилалканы и их гетероатомные аналоги;

-молекулярные структуры, обрамленные алифатическими и гетероатомными функциональными группами;

-молекулярные структуры смешанного типа [1].

В работе [48] показано, что высокие концентрации метилированных пиренов в сырье, по-видимому, приводят к высокой степени развития мезофазы, что способствует образованию коксов высокой анизотропии игольчатой микроструктуры. Анализ отдельных групп соединений с помощью специфических ионных хроматограмм показал, что ароматические кольцевые системы состоят в основном из метил- и диметилзамещенных соединений с гораздо меньшими концентрациями незамещенных ароматических соединений.

В работе [49] исследована карбонизация при различном давлении – 1, 16 и 41 кг/см², на основании чего приведена схема процесса формирования кокса игольчатой структуры, представленная на рисунке 3.

По мнению авторов [49] процесс карбонизации состоит из следующих шести стадий:

1. выделение легколетучих продуктов из коксующейся массы с уменьшением карбонизирующего остатка примерно наполовину от того, что присутствовало изначально;
2. при продолжении протекания реакций крекинга образование мезофазных сфер, которые увеличиваются в диаметре, при этом одновременно происходит коалесценция;
3. формирование основной мезофазы в нижней части коксующейся массы, в то время как сферы разного диаметра преобладают в верхней части зоны карбонизации;

4. выделение поверх слоя мозаичной текстуры текстур больших доменов, ориентированных параллельно поверхности дна, при этом изотропные области всё ещё остаются в верхней части. Текстура домена начинает преобразование в текстуру потока, параллельную оси сосуда;
5. значительное выделение газа вплоть до затвердевания, при этом в объемной мезофазе не остается пузырьковых пор;
6. преобладание текстуры потока, параллельной оси сосуда, во всем объеме углерода до затвердевания.



Рисунок 3 – Схема процесса формирования игольчатого кокса

Карбонизация при 41 кг/см^2 происходит аналогичными стадиями вплоть до стадии 5 для получения грубой доменной текстуры, хотя для достижения этой стадии требуется гораздо больше времени, чем при 16 кг/см^2 . Это связано с тем, что при более высоком давлении в системе остается больше легких фракций. На этой стадии выделяется слишком мало газа, чтобы преобразовать анизотропную структуру в структуру потока, параллельную пути ее выделения, следовательно, в куске кокса создается вытянутая крупнозернистая мозаичная структура произвольной ориентации. Некоторые пузырьки могут оставаться в объемной мезофазе из-за высокого давления, оставляя сферические поры. Таким образом, карбонизация при давлении 41 кг/см^2 не приводит к образованию игольчатой структуры, хотя образуются большие анизотропные домены.

Карбонизация при 1 кг/см^2 и температуре 500°C протекает очень быстро и завершается в течение 20 минут, вследствие очень быстрого удаления легких

фракций. Выделение газа и анизотропное образование происходят почти одновременно для увеличения вязкости реакционной массы. Следовательно, мезофаза не успевает вырасти и сориентироваться в текучей текстуре, превращаясь в вытянутую мозаичную текстуру. Большое количество выделяющегося газа способствует формированию слоистого образования, содержащего большое количество пор.

Согласно М.М. Ахметову [50] структура игольчатых коксов является пластинчатой с расположением пластин произвольной формы в «пакетах» столбчатых образований произвольной формы, ориентированных в направлении наращивания кокса в камерах коксования. Базовой составляющей мезофаз в коксующемся углеводородном слое являются молекулы из полициклоароматических углеводородов, которые находятся в составе переконденсированных систем. Из этих мезофаз с анизотропными структурными составляющими образуются плоские пластинчатой формы структурные элементы игольчатых коксов. Структуры с расположением пластин в пакетах формируются преимущественно в столбчатые образования на стенках сквозных отверстий парогазовых проходов в коксующемся слое. Пакеты образуются из мезофазных образований, поступающих в сырьевых потоках и налагающихся тонкими слоями «друг за другом» на стенках столбчатых образований в парогазовых проходах.

Рядовые коксы тоже могут иметь пластинчатую структуру, однако пластины этих коксов имеют большую толщину, в них нет пакетных образований из тонких пластин [51-53].

В работах [54,55] описывается механизм структурирования в жидкой фазе в рамках модели роста фрактальных структур. Данное положение позволяет перейти от микро- к макроуровню. Исследование свойств ассоциатов асфальтенов выявило парамагнитные центры в них распределены так, что средняя плотность частиц в кластере убывает от центра к периферии, что согласуется с общим свойством фрактальных структур.

Данная теория описывает процесс коксообразования как многостадийный. На первой стадии происходит образование и рост концентрации асфальтенов в

системе, на второй – образование сольватной оболочки и ССЕ, причем размеры ядра могут увеличиваться только в пределах сольватной оболочки. Далее происходит образование структурных элементов – кластеров. На следующей ступени происходит упорядочивание кластеров и появление спиралевидных образований. В результате вырождения сольватных оболочек в кластере вместе с сопряжением ядер возникают карбоиды. Следует отметить, что если скорости вырождения сольватной оболочки и скорости поворотной диффузии ядер будут не соответствовать, то это может привести к незавершенной ориентации (в случае высокой скорости вырождения) или повышенному содержанию летучих (в случае неполного вырождения сольватного слоя).

Процесс образования кокса в жидкой фазе можно разделить на три основные стадии [56]:

1) накопление в жидкой фазе высококонденсированных ароматических углеводородов в результате протекания реакций термодеструкции и конденсации. Стадия сопровождается образованием пека.

2) формирование жидких кристаллов (мезофазы) в коксующейся массе. Для достижения ориентированной укладки слоев в жидком кристалле, необходима достаточно высокая подвижность макромолекул в коксующейся массе. Для образования достаточно крупных кристаллов мезофаза должна сохранять пластичность в течение длительного времени. Для получения анизотропного кокса в коксующейся массе не должно быть карбоидов, т.к. они блокируют рост жидкого кристалла. Коксующаяся масса в момент образования мезофазы не должна содержать много асфальтенов, т.к. они могут привести к образованию большого количества зародышей и быстрой потере пластичности, в результате чего будет образовываться кокс с менее упорядоченной структурой.

3) образование твердых кристаллитов кокса в результате отщепления от макромолекул основной массы водорода, метильных групп и части гетероатомов.

Для получения кокса анизотропной структуры необходимо сырье, богатое конденсированными ароматами с короткими боковыми радикалами, не содержащее твердых карбоидных частиц, и с низким содержанием серы и металлов [57].

Конденсированные арены с короткими боковыми цепями в процессе карбонизации формируют жидкокристаллическую фазу – мезофазу, образование и рост которой в дисперсионной среде является предпосылкой будущей упорядоченной, в идеале – игольчатой, структуры кокса. Благоприятная молекулярная структура сырья способствует формированию гексагональной углеродной сетки, близкой к структуре графита. Длинные алкильные цепи алкиларенов сырья препятствуют образованию упорядоченной решетки кокса [56].

Замедленное коксование, являясь углубляющим нефтеперерабатывающим процессом, обеспечивает получение не только кокса, но и дополнительного количества светлых фракций. Изучение их свойств целесообразно как для нахождения квалифицированного пути их применения, так и для объяснения механизма коксообразования.

Характеристика бензинов коксования достаточно подробно приведена в работах [58-61]. Бензины деструктивных процессов характеризуются высокой долей непредельных углеводородов – около 25-30%, содержание парафинов находится на уровне 45-50%, нафтенов – 14-20%, ароматических углеводородов – 7-12%. Влияние свойств сырья на углеводородный состав светлых фракций жидких продуктов коксования гудрона достаточно подробно изучено в работе [62]. Установлено, что бензины и легкие газойли коксования гудрона характеризуются меньшим содержанием олефиновых углеводородов (не более 34%) и большим – изопарафинов (в среднем 19,7%), ароматических (10%) и нафтеновых углеводородов (20,1%).

В работе [63] обнаружено практически равное содержание жидких н-парафиновых и изопарафиновых углеводородов в легком газойле замедленного коксования, соотношение которых составляет 1,29 (при невысоком содержании твердых парафинов C_{17+} , равном 8,24 %).

В исследовании [64] установлено, что с увеличением избыточного давления от 0,15 до 0,35 МПа при коксовании гудрона и декантойля в бензине коксования происходит повышение содержания н-парафиновых углеводородов с 23,6 до 24,9

%, и с 22,95 до 25,67 %; возрастает содержание нафтеных углеводородов с 15,6 до 16,7 % и с 5,55 до 8,11 %; содержание олефиновых углеводородов уменьшается (от 21,4 до 19,8 % и от 35,15 до 27,02 %). В легком газойле с ростом давления от 0,15 до 0,35 МПа наблюдается уменьшение содержания парафино-нафтеных углеводородов с 68,2 до 65,7 % для гудрона; в тяжелом газойле снижается содержание парафино-нафтеных углеводородов с 52,0 до 49,9 % для гудрона.

Выводы по главе.

Механизму коксообразования в процессе термического разложения нефтяного сырья посвящено множество работ. В литературе достаточно подробно приводятся термические превращения отдельных фракций группового состава нефтяного сырья (смола, асфальтены), обеспечивающих формирование кокса, но нет единого представления о механизме коксообразования, включающем как превращения отдельных фракций, так и их взаимовлияние.

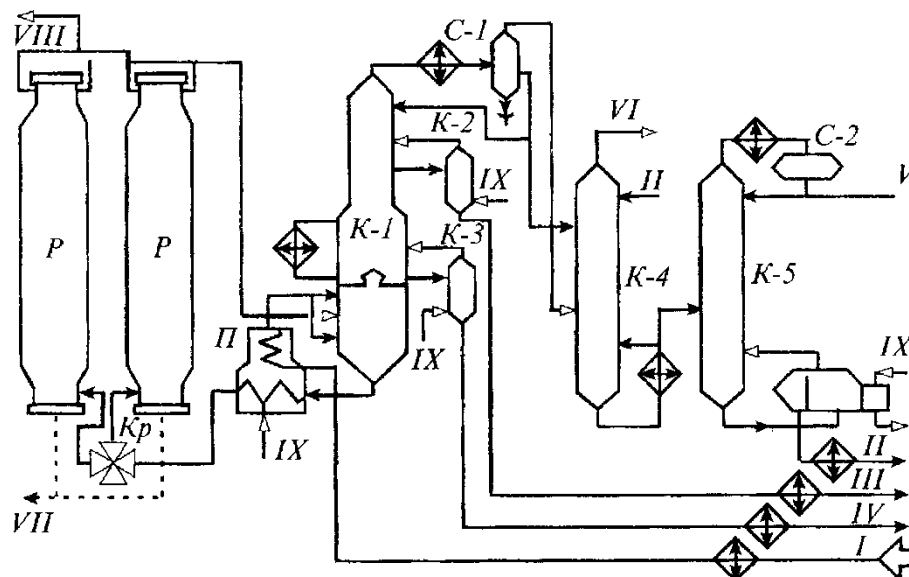
Состав суммарных дистиллятов коксования и изменение их углеводородного состава в зависимости от давления в диапазоне (0,3 – 0,6) МПа достаточно изучено. Однако, в литературе отсутствуют данные по изменению состава дистиллята коксования в зависимости от температуры и времени коксования. Эти данные позволили бы выявить стадийность термического разложения и уточнить коксообразующие вещества. Это косвенно может способствовать пониманию химических изменений, приводящих к образованию мезофазы, и в итоге к формированию определенной структуры кокса.

1.3 Технологии получения игольчатого кокса

Игольчатый кокс возможно получать на установках замедленного коксования (УЗК). Замедленное коксование – процесс термического крекинга нефтяного сырья с целью получения дополнительного количества светлых нефтепродуктов и нефтяного кокса [66-72]. Сущность процесса заключается в том, что предварительно нагретое сырье до высокой температуры (480-520°C) закачивается в необогреваемые реакторы, где проводится коксование за счет

аккумулированного сырьем тепла [73]. Процесс осуществляется при низком давлении (0,3-0,5 МПа).

На рисунке 4 приведена принципиальная технологическая схема установки замедленного коксования [66].



I — сырье; II — стабильный бензин; III — легкий газойль; IV — тяжелый газойль; V — головка стабилизации; VI — сухой газ; VII — кокс; VIII — пары отпарки камер; IX — водяной пар

Рисунок 4 – Принципиальная технологическая схема двухблочной установки замедленного коксования

Сырье нагревают в теплообменниках и конвекционных змеевиках печи и направляют на верхнюю каскадную тарелку колонны К-1. При этом часть сырья направляют на нижнюю каскадную тарелку для регулирования коэффициента рецикла, а под нижнюю каскадную тарелку этой колонны подают горячие газы и пары продуктов коксования из коксовых камер. В процессе контакта сырья с восходящим потоком газов и паров продуктов коксования сырье нагревается (до температуры 390-405 °С), при этом низкокипящие его фракции испаряются. Тяжелые фракции паров конденсируются и смешиваются с сырьем, образуя так называемое вторичное сырье.

С низа колонны К-1 насосом забирают вторичное сырье и направляют в реакционные змеевики печей (их две, работают параллельно). Вторичное сырье нагревается в печах до 490-510°C и поступает через четырехходовые краны двумя параллельными потоками в две работающие камеры. В это время две другие камеры находятся в цикле подготовки. Горячее сырье, входя в низ камер, постепенно заполняет их. Ввиду того, что объем камер большой, время пребывания сырья в них также значительно и там происходит глубокий крекинг сырья. При этом пары продуктов коксования непрерывно уходят из камер в колонну К-1. Утяжеленный жидкий остаток задерживается в камере. Жидкий остаток постепенно превращается в кокс.

Важно отметить, что колонна К-1 разделена полуглухой тарелкой на две части: нижнюю, которая является как бы конденсатором смешения, и верхнюю, выполняющую функцию концентрационной секции ректификационных колонн. При этом в верхней части К-1 осуществляют разделение продуктов коксования на газ, бензин, легкий и тяжелые газойли. Температурный режим в колонне К-1 регулируется верхним острым и промежуточным циркуляционными орошениями. При этом легкий и тяжелый газойли выводят через отпарные колонны соответственно К-2 и К-3.

Образующиеся газы и нестабильный бензин из сепаратора С-1 направляют в фракционирующий абсорбер К-4. При этом в верхнюю часть К-4 подают охлажденный стабильный бензин, а в нижнюю часть подводят тепло посредством кипятильника с паровым пространством. Сухой газ выводят с верха К-4. При этом с низа колонны К-4 выводится насыщенный нестабильный бензин, который подвергают стабилизации в колонне К-5, где от него отгоняют головку, состоящую из пропан-бутановой фракции. Из колонны К-5 выводят стабильный бензин, охлаждают и очищают от сернистых соединений щелочной промывкой и направляют с установки в другие цеха. При этом коксовые камеры работают по циклическому графику. В коксовых камерах последовательно чередуются циклы: коксование, охлаждение кокса, выгрузка его и разогрев камер. Как только коксовая камера заполнится примерно на 70-80 % по высоте, поток сырья с

помощью переключающих кранов переводят в другую камеру. Затем заполненную коксом камеру продувают водяным паром для удаления жидких продуктов и нефтяных паров. Удаляемые из кокса продукты поступают вначале в колонну К-1. После того как температура кокса понизится до 400-405 °С, поток паров отключают от колонны и направляют в скруббер (на рисунке не показан). Кокс охлаждают до 200°С водяным паром °С, после чего в камеру подают воду.

Охлажденный кокс выгружают из камер гидравлическим методом. Для этого пласты кокса разрушают струей воды давлением 10-15 МПа. С помощью гидродолота и гидрорезака, снабженного соплами, из которых подают сильные струи воды, направляемые к стенкам камеры, перемещая по коксовой камере гидрорезак, полностью удаляют со стенок кокс. Затем кокс поступает в отделение обработки и транспортировки, где его дробят, сортируют на три фракции и транспортируют на склады.

Весь цикл коксования составляет около 36-48 часов.

После выгрузки кокса камеру, опрессовывают и прогревают сначала острым водяным паром, затем горячими парами продуктов коксования из работающей камеры до температуры 360-370 °С. Затем камеру переключают на рабочий цикл коксования.

Газы коксования используют в качестве технологического топлива или направляют на газофракционирующую установку для извлечения пропан-бутановой фракции [74].

Бензин коксования содержит до 50% олефинов, имеет низкие октановые числа, после гидроочистки и риформинга может использоваться как компонент автомобильного бензина. Легкий газойль после гидроочистки служит компонентом дизельного топлива. Тяжелый газойль (выше 350°С) используется как компонент судового и котельного топлив.

Дистилляты коксования используются по следующим направлениям [75]:

- бензин коксования используется как компонент автомобильных бензинов (после гидроочистки), как компонент сырья установки каталитического крекинга, как сырье для установки производства этилена;

-легкий газойль коксования используется как компонент дизельных топлив (после гидроочистки), как компонент сырья установки гидрокрекинга.

-тяжелый газойль коксования используется в качестве компонента судового или котельного топлива, как жидкое топливо технологических установок нефтеперерабатывающего завода.

Основными параметрами процесса замедленного коксования являются температура на выходе из реакционной печи, давление в коксовой камере, коэффициент рециркуляции и время коксования (цикл заполнения коксовых камер). Температура на выходе из печи и давление в коксовых камерах могут изменяться в довольно узком диапазоне (температура 485–505 °С, давление 1,05–4,00 кг/см²), тогда как коэффициент рециркуляции может изменяться от 1,05 при получении топливного кокса до 2,0 и выше при получении игольчатого кокса [76].

Большинство современных УЗК предназначены для получения максимального выхода жидких продуктов и, соответственно, проектированы на минимально возможное давление.

Повышение давления коксования приводит к существенному увеличению выхода кокса. Давление коксования позволяет более полно использовать потенциал коксообразующих компонентов, содержащихся в сырье коксования, которые при обычных условиях коксования не вовлекаются в процесс [56]. Так как замедляется испарение реакционноспособных структурных звеньев сложных молекул, увеличивая их концентрацию в жидкой фазе, происходит отложение на поверхности частиц кокса продуктов поликонденсации из паровой фазы, что приводит к сокращению выхода жидких продуктов, и увеличению выхода кокса [77-78]. Повышение давления в системе от 0,1 до 0,6 МПа позволяет увеличить выход кокса на 35-40% [77].

Считается [79], что игольчатый кокс можно получить только на установках замедленного коксования нефтеперерабатывающих заводов в силу специфики такой технологии, когда сырье из реакционного змеевика поступает в камеру коксования снизу-вверх, способствуя, тем самым, направленной деформации мезофазной матрицы и образованию кокса анизотропной структуры. В работе [41]

отмечено, что выделение газа является движущей силой одноосного расположения текстуры потока в коксе.

Качество получаемого кокса определяется тремя основными факторами: качеством сырья, технологией коксования и технологическими параметрами данного процесса.

Типичные свойства основных видов сырья для производства игольчатого кокса, используемых зарубежными фирмами, представлены в таблице 2 [65].

Таблица 2 – Типичные свойства основных видов сырья для производства игольчатого кокса

Наименование показателей	Декантойль	Тяжелая смола пиролиза	Дистиллятный крекинг-остаток	Мягкий пек очищенной каменноугольной смолы
Плотность, г/см ³	1,014-1,044	1,044-1,085	1,044-1,076	1,17-1,28
Содержание серы, %	0,3-0,6	0,1-0,4	0,4-0,6	0,2-1,0
Зольность, %	0,03-0,05	Менее 0,01	Менее 0,02	Менее 0,3
Содержание асфальтенов, %	1-6	8-18	10-20	10-20
Фракционный состав:				
-начало кипения, °С	280-350	240-280	320-350	220-280
-50% выкипает, °С	400-450	300-350	430-460	460-490

Для производства анизотропного кокса необходимо использовать только специально подготовленное сырье – малосернистое, с низким содержанием металлов, высокоароматизированное с определенной регулярной структурой ароматических углеводородов, такие как дистиллятные крекинг-остатки, декантированный тяжелый газойль каталитического крекинга с предварительной гидроочисткой сырья. Помимо этого, сырье должно иметь в своем составе конденсированные ароматические молекулы с короткими боковыми радикалами

[80-81]. Длинные алкильные цепи алкилароматических углеводородов сырья препятствуют образованию упорядоченной решетки кокса. Напротив, формированию анизотропной структуры кокса способствуют би- и трициклические ароматические углеводороды с короткими боковыми цепями [38]. Характерными особенностями такой структуры должны быть высокий уровень анизотропии, регулярные микропоры между углеродными слоями, большой размер кристаллитов в направлении одной оси и большая площадь доменов, особенно после прокаливания [82]. Равномерное распределение столбчатых образований в кусках игольчатых коксов объясняется относительно равномерным распределением парогазового потока через жидкий слой коксующейся массы на поверхности формирующегося коксового массива.

На УЗК игольчатый кокс в рамках опытно-промышленных пробегов в РФ получают только из низкосернистого тяжелого газойля каталитического крекинга. Химический и фракционный составы данного сырья способствуют формированию условий получения коксы игольчатой микроструктуры. В настоящий момент из другого сырья в промышленности данный продукт не получается. Однако, основным сырьем УЗК является гудрон в смеси с различным нефтяным остаточным сырьем, целесообразен поиск методов повышения микроструктуры кокса из гудрона.

На установках ОАО «Роснефть-Ангарская НХК» в качестве основного сырья используется гудрон малосернистых нефтей с небольшой добавкой смол пиролиза и тяжелого газойля коксования. Это обеспечивает стабильное количество малосернистого кокса с содержанием серы менее 1,5% [83].

Технология получения игольчатого кокса при повышенном давлении запатентована компанией Foster Weller. Данный способ предполагает коксование при максимальном избыточном давлении 100 фунт/дюйм² (0,7 МПа), относительно низкой кратности циркуляции 0,05-1 м³/м³ свежего сырья, температура на выходе из печи – 482-510°C. Увеличение температуры коксования приводит к уменьшению выхода кокса, росту выхода дистиллята коксования и температуры конца кипения газойля. Увеличение давления и кратности

циркуляции ведет к росту выхода кокса и газа, снижению выхода жидких продуктов и температуры конца кипения газойля. В таблице 3 представлены выходы продуктов коксования при различных вариантах работы [1,73].

Таблица 3 – Выходы продуктов коксования по технологии Foster Weller, %

Продукт коксования	Вариант работы		
	Максимум дистилятов	Анодный кокс	Игольчатый кокс
Газ	8,7	8,4	9,8
Нафта	14,0	21,6	8,4
Газойль	48,3	43,8	41,6
Кокс	29,3	26,2	40,2

Способ получения игольчатого кокса [84] включает в себя предварительный нагрев сырья до температуры 350-520°C в печи, подачу сырья в реактор термического крекинга, где сырье находится в течение 0,1 до 15 часов, при давлении в реакторе от 0,5 до 3,0 МПа, подачу продукта в печь замедленного коксования, где происходит процесс получения игольчатого кокса.

Известен способ производства игольчатого кокса [85], включающий в себя камеру коксования, колонну стабилизации давления, буферную емкость и ректификационную колонну. Технология позволяет путем стабилизации давления с помощью отдельной колонны повысить стабильность проведения процесса.

В работе [86] приводится способ получения игольчатого кокса, в котором исходное сырье – продукт, полученный из каменноугольной смолы или дистилят гидрогенизата каменноугольной смолы, подверженный термическому крекингу при температуре 470-520°C и давлении до 3,9 МПа, подвергают замедленному коксованию при температуре 450-465°C и давлении от 0,19 до 0,98 МПа.

Известен способ получения нефтяного игольчатого кокса [87], включающий получение исходного сырья путем смешивания тяжелой смолы пиролиза и тяжелого газойля каталитического крекинга в соотношении (1:10)-(10:1) и

проведение неглубокого висбрекинга с повышением ароматизации исходного сырья при давлении (0,4-1,0) МПа и температуре 460-490°C в течение 15-25 мин, получение вторичного сырья путем смешивания полученного исходного сырья и газойля коксования, содержание которого во вторичном сырье составляет 10-30%, нагрев вторичного сырья в печи замедленного коксования до температуры (500-520)°C при давлении (3,0-4,2) МПа, подачу вторичного сырья в камеру коксования, коксование посредством трех реакторов, работающих по параллельной схеме с поочередной загрузкой сырья, и получение игольчатого кокса и дистиллята коксования, который подают в нижнюю часть ректификационной колонны на предварительное фракционирование.

Способ получения нефтяного игольчатого кокса показан в работе [88], включающий смешивание в промежуточной емкости смеси тяжелого газойля каталитического крекинга и экстракта фурфурольной очистки масляного производства в количестве 20-30% от смеси с рециркулятом с образованием вторичного сырья, нагрев вторичного сырья, подачу его в камеру коксования при температуре коксования и коксование с получением кокса и дистиллята коксования, который подают в нижнюю часть ректификационной колонны на фракционирование.

Исследование получения кокса при повышенном давлении из нефтяного сырья достаточно изучено в работах [64, 77].

В работе [64] приведено влияние избыточного давления от 0,15 до 0,55 МПа и конечной температуры коксования (480–512)°C на межплоскостные расстояния d_{002} и d_{100} для сырых и прокаленных нефтяных коксов, полученных из декантойля. Исследована микроструктура полученных нефтяных игольчатых коксов до и после прокаливания при 1100°C, которая отнесена к крупноволокнистой и мелкоигольчатой.

В работе [77] показано, что с увеличением давления коксования с 0,3 до 0,6 МПа улучшается микроструктура кокса из ТГКК. Проведено исследование коксогенных свойств смесей, состоящих из гудрона, ТСП и высокосернистого ТГКК при промышленном давлении 0,4 МПа и температурах (495–500)°C.

Выводы по главе. Существующие технологии получения игольчатого отрядового кокса на установке замедленного коксования, отличаются величиной избыточного давления и кратностью рециркуляции.

Запатентованы технологии получения игольчатого кокса из тяжелого газойля каталитического крекинга, смол пиролиза, каменноугольной смолы и другого высокоароматичного сырья.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Объекты исследования

В результате обзора сырья установок замедленного коксования и сырья получения игольчатого кокса в качестве объектов исследования были выбраны следующие нефтепродукты: тяжелый газойль каталитического крекинга, гудрон западно-сибирских нефтей, тяжелая смола бензинового пиролиза ЭП-300.

Тяжелый газойль каталитического крекинга (ТГКК) представляет собой смесь фракций (310-420)°С и фракции, выкипающей выше 420°С. Качество его зависит от технологических факторов и характеристик сырья, а также от качества легкого газойля.

Тяжелый газойль может быть загрязнен катализаторной пылью; содержание серы в нем обычно выше, чем в сырье каталитического крекинга. Тяжелый газойль используют как сырье в производстве сажи и приготовлении мазутов.

ТГКК обладает уникальной особенностью – содержит высокое количество ароматических углеводородов, при этом является дистиллятным сырьем. В рамках опытно-промышленных пробегов игольчатый кокс получается из ТГКК. При этом есть необходимость в поиске условий повышения качества кокса, в том числе микроструктуры, из него.

Гудрон западно-сибирских нефтей является типичным сырьем УЗК. Поскольку гудроны характеризуются повышенным содержанием серы (0,7-5%), коксы из него также являются сернистыми. Однако, кокс из гудрона можно использовать как компонент сырьевой смеси, если улучшить его микроструктуру, поэтому целесообразен поиск условий повышения микроструктуры кокса из него и установление закономерности содержания серы в коксе от давления коксования.

Следующим объектом исследования была выбрана тяжелая смола пиролиза (ТСП) бензинового пиролиза ЭП-300 — это смесь конденсированных алкил- и алкенилароматических углеводородов с двумя и более циклами, олигомеров алкенилароматических углеводородов и некоторого количества асфальтенов и других высокомолекулярных соединений. Выход тяжелой смолы в основном

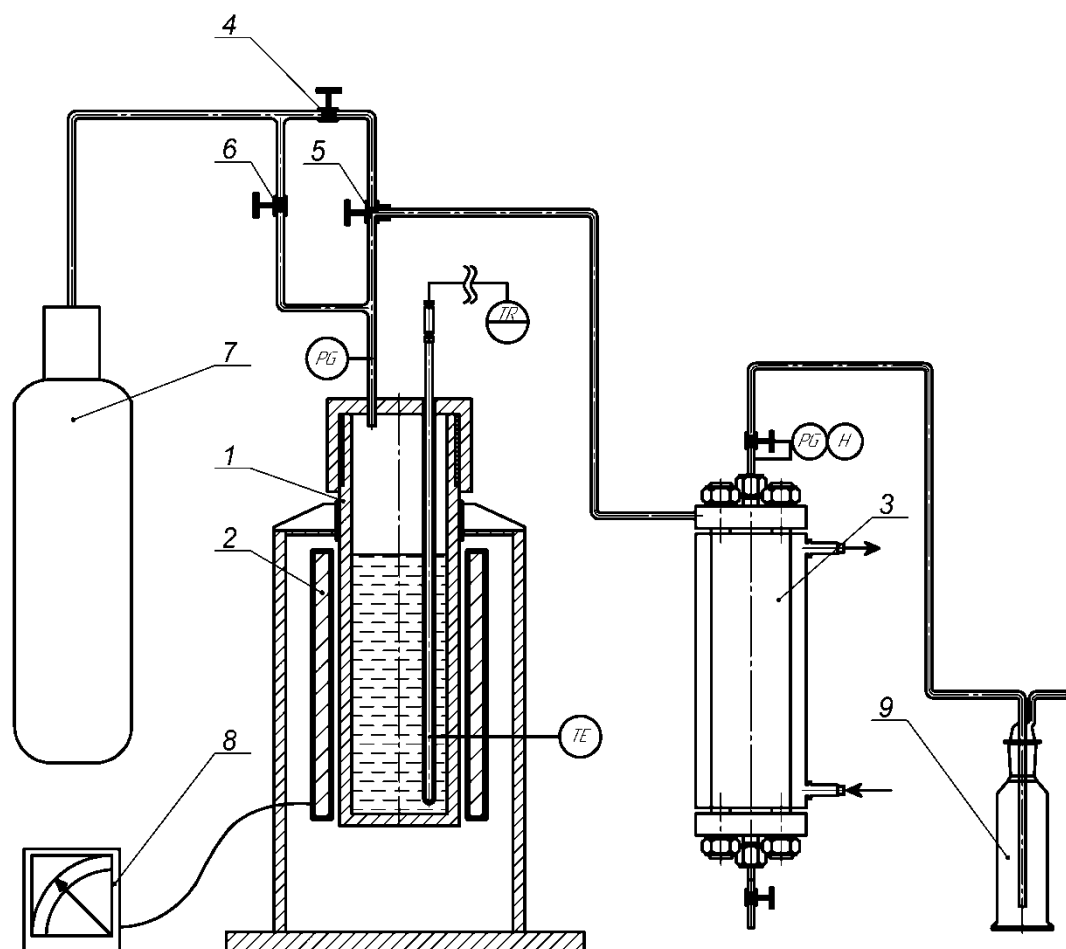
зависит от фракционного состава исходного сырья и условий, пиролиза. Тяжелая смола пиролиза выделяется при ступенчатой конденсации парогазовой смеси продуктов пиролиза, выходящей из печи. Преобладающая часть углеводородов тяжелой смолы выкипает при температуре выше 200°C. Из-за нечеткости конденсации эта смола содержит и углеводороды с температурой выкипания до 200°C. Состав фракции, выкипающей до 200 °C, аналогичен составу пирооконденсата и легкой смолы пиролиза [89,90].

Согласно литературным данным тяжелая смола пиролиза является одним из альтернативных сырьевых источников высококачественного кокса. В работах [91, 92] из указанного сырья получается кокс нефтяной пиролизный специальный – изотропный кокс, в то время как в других источниках приведены данные с получением анизотропного кокса из ТСП [93]. Учитывая противоречивость литературных данных, одной из задач данной работы было установить возможность получения из тяжелой смолы пиролиза анизотропного кокса и зависимость изменения микроструктуры кокса при различном давлении коксования указанного сырья.

ТСП используется для получения технического углерода [94].

2.2 Методика коксования

Коксование нефтяного сырья проводилось на установке, разработанной в СПбГТИ (ТУ), которая представлена на рисунке 1, отличающейся от других лабораторных установок коксования наличием сепаратора. Это обеспечивает осуществление плавного сброса образующихся в автоклаве легколетучих продуктов коксования, что позволяет точно регулировать и поддерживать необходимое давление в системе.



1 – автоклав; 2 – электропечь; 3 – сепаратор; 4 – вентиль игольчатый; 5 – трехходовой кран; 6 – шаровый кран; 7 – баллон с инертным газом; 8 – ЛАТР; 9 – индикатор газообразования

Рисунок 5 – Схема установки коксования при избыточном давлении

Процесс коксования проводился по двум методикам, различающимися способом отбора дистиллята.

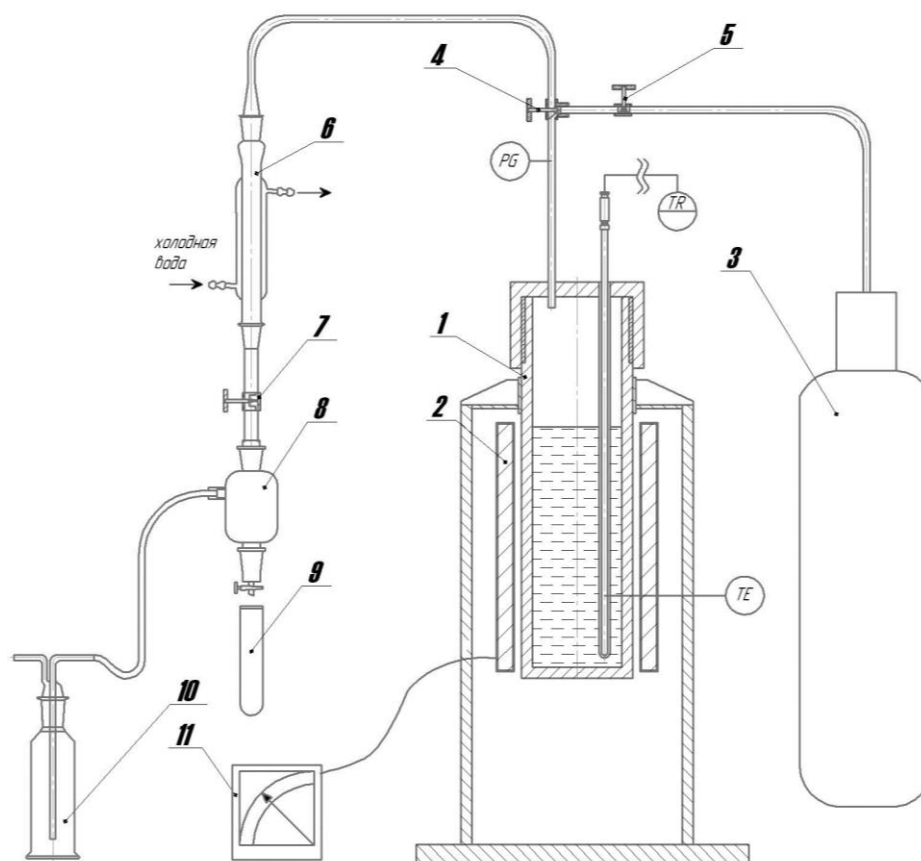
В автоклаве 1 со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ нагревали исследуемое сырье до температуры $(475 \pm 5)^{\circ}\text{C}$. Температура в рубашке сепаратора 3 поддерживалась $(20 \pm 1)^{\circ}\text{C}$. При достижении необходимого давления в автоклаве его поддерживали, сбрасывая образовавшиеся в ходе процесса легколетучие продукты через трехходовой кран 5 в сепаратор 3.

При достижении необходимого давления в сепараторе сбрасывание образовавшихся газообразных продуктов осуществлялось через регулятор

давления «до себя», позволяющий осуществлять тонкую регулировку сброса газообразных продуктов в индикатор газообразования 9. При достижении заданной температуры в автоклаве, она поддерживалась постоянной в течение 5 часов. Это время было установлено экспериментально, по истечении 4 часов наблюдается прекращение выделения газообразных продуктов коксования. Далее нагрев отключался, реактор охлаждался со скоростью $2,5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до температуры $(20-25)^{\circ}\text{C}$ и производилась выгрузка кокса. По первой методике дистиллят коксования собирался суммарно в сепаратор в ходе процесса, выгружался и анализировался суммарно.

По второй методике дистиллят коксования отбирался порционно. Схема установки коксования с порционным отбором дистиллята приведена на рисунке 6.

Аналогично первой методике в автоклаве 1 со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ нагревали исследуемое сырье до температуры $(475\pm 5)^{\circ}\text{C}$ с выдержкой при заданной температуре в течение 5 часов. Выделение дистиллятов коксования вследствие термического разложения нефтяного сырья происходит в температурном диапазоне, начинается который с $(290-315)^{\circ}\text{C}$ в зависимости от типа сырья до $(450-460)^{\circ}\text{C}$, то есть до формирования скелета кокса. С целью установления стадийности процесса коксообразования отбор проб дистиллята коксования осуществляли следующим образом. При достижении давления в автоклаве 0,4 МПа (по манометру 8) отбор проб производили стравливанием давления в автоклаве 1 краном 4 при закрытом кране 7. Отбор каждой пробы дистиллята регулировали по значению давления в автоклаве, отбор прекращали при снижении давления на величину $(0,07 \pm 0,02)$ МПа. Затем кран 7 открывали и из линии отвода через холодильник 6 в приемник 8 и пробирку 9 попадали сконденсировавшиеся продукты. Отобранные порционно дистилляты коксования анализировали методом хромато-масс-спектрометрии.



1 – автоклав; 2 – электропечь; 3 – баллон с азотом; 4 – трехходовой кран; 5 – вентиль; 6 – холодильник; 7 – кран ; 8 – приемник ; 9 – пробирка; 10 – индикатор газообразования; 11 – лабораторный авторегулируемый трансформатор

Рисунок 6 – Схема установки коксования с порционным отбором дистиллятов

После отбора дистиллятов коксования в автоклаве проводили выдержку реакционной массы в течение 5 часов при температуре $(475 \pm 5)^\circ\text{C}$ с образованием кокса.

Пробы дистиллятов коксования, отобранные в ходе процесса с ростом температуры коксования, анализировались хромато-масс-спектрометрией.

Схема исследования продуктов коксования представлена на рисунке 7.

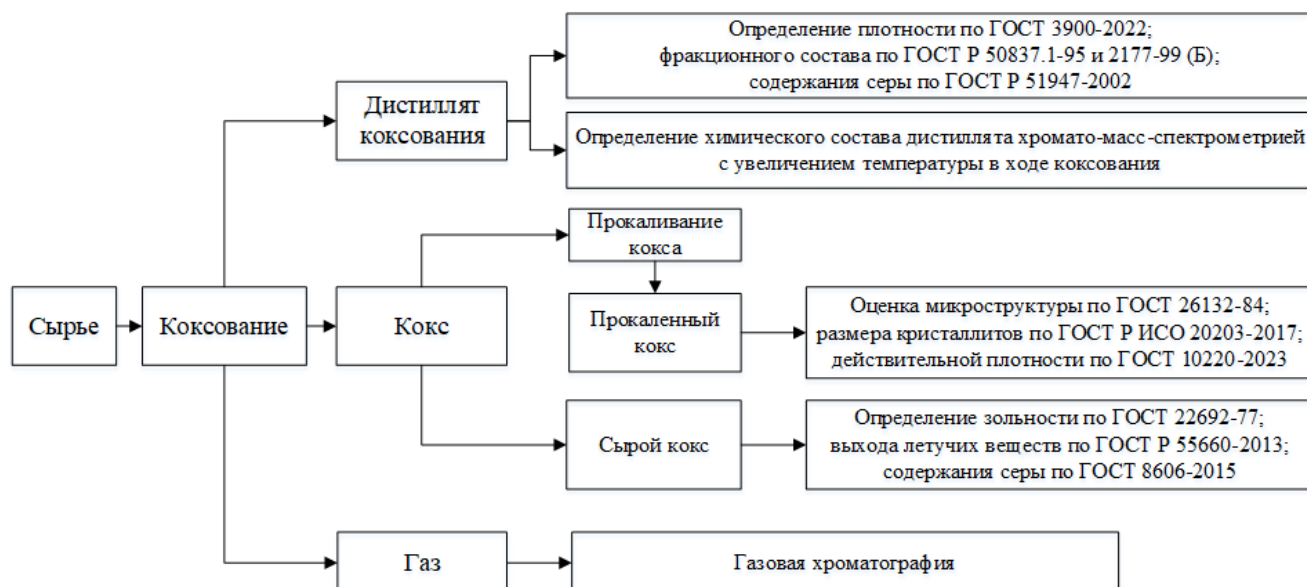


Рисунок 7 – Схема исследования продуктов коксования

2.3 Методы исследования нефтяного сырья и дистиллятов коксования

Методы испытаний нефтяного сырья и дистиллятов коксования приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Методы испытаний нефтяного сырья и дистиллятов коксования

Показатель	Метод испытаний
Плотность при 20°C, г/см ³	ГОСТ 3900 [95]
Фракционный состав	ГОСТ Р 50837.1 [96] ГОСТ 2177 [97]
Коксуемость, %	ГОСТ 19932 [98]
Массовая доля серы, %	ГОСТ Р 51947 [99]

Хромато-масс-спектрометрия

Хромато-масс-спектрометрия позволяет идентифицировать индивидуальные соединения, которые содержатся в нефтепродуктах. Были проанализированы дистилляты коксования, отобранные при температурах начала и конца термического разложения, для того чтобы установить принципиальную разницу в химическом составе дистиллятов коксования по мере нагрева в ходе

коксования, исследовать, как проходит процесс термического разложения в зависимости от температуры и времени.

Хромато-масс-спектрометрический анализ выполнялся на приборе Agilent Technologies 6890 Network GC System / 5973 Network Mass Selective Detector. Условия хромато-масс-спектрального анализа (ХМС): объем пробы 0,2 мкл, деление газового потока 1:200; температура испарителя хроматографа 280°C. Газ-носитель – гелий. Колонка неполярная DB-Petro 100м x 0,25 мм x 0,5 мкм, нагрев 50 – 290 со скоростью 10oC/мин., затем изотерма при 350°C. Энергия ионизации – 70 эВ.

Далее проводилась полуколичественная обработка хроматограмм при одинаковых условиях интегрирования. Целью данной обработки является полуколичественное сравнение содержания количеств веществ между разными пробами дистиллятов коксования по условной концентрации.

Качественный анализ дистиллятов коксования проводился с использованием базы данных масс-спектров NIST.L02, программ ChemStation, AMDIS и литературных данных индексов удерживания, которые сравнивались с экспериментально рассчитанными значениями.

Установление истинности соединений проводили по индексам удерживания (ИУ), рассчитанным по ИУ нормальных парафинов, которые равны числу углеродных атомов в их составе, умноженному на 100. Расчет ИУ определяемых соединений, занимающих промежуточные значения между двумя соседними нормальными парафиновыми углеводородами, производился по формуле (1):

$$ИУ_x = \frac{t_x - t_n}{t_{n+1} - t_n} \times 100 + ИУ_n \quad (1)$$

где t_x – время выхода определяемого соединения;

t_n – время выхода парафинового углеводорода, стоящего перед определяемым соединением;

t_{n+1} – время выхода парафинового углеводорода, стоящего после определяемого соединения;

ИУ_п – индекс удерживания парафинового углеводорода, стоящего перед определяемым соединением

В результате было идентифицировано свыше 100 индивидуальных соединений в каждой пробе.

2.4 Методы исследования кокса

Методы испытаний полученных образцов кокса проводились по стандартным методикам, которые приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Методы испытаний кокса

Показатель	Метод испытаний
Оценка микроструктуры, балл	ГОСТ 26132 [100]
Выход летучих веществ, %	ГОСТ 55660 [101]
Зольность, %	ГОСТ 22692 [102]
Массовая доля серы, %	ГОСТ 8606 [103]
Размер кристаллитов, Å	ГОСТ Р ИСО 20203 [104]
Действительная плотность, г/см ³	ГОСТ 10220 [105]

Оценка микроструктуры кокса

Микроструктура нефтяного кокса оценивалась по ГОСТ 26132-84 [100].

Съемку образцов кокса производили на микроскопе Meiji Techno IM7200. Микроскоп был настроен для работы в отраженном плоскополяризованном свете с увеличением 90-100^x. Оценку микроструктуры кокса проводили методом сравнения, пользуясь контрольной шкалой микроструктур, приведенной в ГОСТ, перемещая шлиф-штабик перед объективом микроскопа через одинаковые интервалы с помощью микровинтов предметного столика. Микроструктуру в каждом поле зрения оценивали в баллах по преобладающей структурной составляющей. Суммарно анализировали 30 полей зрения для каждого штабика, определяя структурную составляющую кокса каждого поля зрения. Для выставления результирующей бальности определяли среднее арифметическое.

Оценку микроструктуры (Б) в баллах вычисляют по формуле (2):

$$B = \frac{\sum_{i=1}^n B_i}{n} \quad (2)$$

где B_i – оценка структуры i -го поля зрения, балл;

n – количество проанализированных полей, шт.

Рентгенодифракционный анализ

Рентгенодифракционный метод анализа позволяет определить размер кристаллитов прокаленного кокса согласно ГОСТ Р ИСО 20203-2017 [104].

Степень упорядочения, межслоевое расстояние (d_{002}) и кристаллические параметры (L_a и L_c) считаются ключевыми параметрами для оценки структуры углеродных материалов [106,107]. Размеры кристаллитов оказывают существенное влияние на свойства коксов, от них зависят теплопроводность, электропроводность, коэффициент термического расширения, механическая прочность.

Степень совершенства кристаллической структуры нефтяного кокса, одним из показателей которой является размер кристаллитов по высоте L_c , относится к числу общих показателей качества при определении пригодности кокса для различных целей. Размеры кристаллитов при обычных температурах прокаливания в направлении оси, перпендикулярной плоскостям (L_c), составляют 20-25 Å. С повышением температуры прокаливания размеры кристаллитов увеличиваются. Рост кристаллитов определяет увеличение плотности и электропроводности.

Для съемки рентгенограмм использовался дифрактометр Rigaku Corporation SmartLab 3. Запись дифрактограммы проводилась в области 5-110° со скоростью развертки 1°/мин и шагом сканирования 0,2°.

Среднюю высоту кристаллитов L_c определяли по формуле Шеррера (3):

$$L_c = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, нм;

β – ширина рефлекса на половине высоты пика, радианы;

θ – угол дифракции максимального пикового значения, градусы.

Метод рентгенодифракционного анализа позволяет оценить структуру кокса количественно, что исключает субъективность визуальной оценки образцов [108, 109]. Таким образом, методы исследования структуры образцов по ГОСТ 26132 [100] и ГОСТ Р ИСО 20203 [104] дают полноценную информацию о структуре исследуемых образцов кокса.

Прокаливание коксов

Прокаливание образцов нефтяного кокса велось в муфельной печи в атмосфере инертного газа при 900°C в течение 5 ч.

2.5 Определение углеводородного состава газов коксования

Определение состава газа коксования проводили методом газовой хроматографии в диапазонах объемных долей (об.%), определяемых используемыми при калибровке хроматографа поверочной газовой смеси (ПГС). Объемную или массовую долю неорганических газов (водорода, кислорода), и присутствующих в ПГС углеводородов определяют индивидуально для каждого компонента. Неидентифицированные углеводороды относят к группе C₄, C₅ по времени удерживания. Расчет результатов определения проводят методом абсолютной градуировки.

Углеводородные газы определяются на детекторе по теплопроводности ДТП-2 в концентрациях более 2 об.%, и на пламенно-ионизационном детекторе (ПИД) во всех пределах концентраций; водород, кислород и метан во всех пределах концентраций – на ДТП-1.

Условия хроматографического анализа приведены в таблице 6.

Отбор газов проводили в тот момент, когда объемный расход газов имеет максимальное значение (в течение 15-30 минут после выхода на запланированный режим).

Таблица 6 – Условия хроматографического анализа газа коксования

Параметр	Значение	
Газ-носитель	Азот, марка А	
Параметры колонок	Колонка 1	Колонка 2
Сорбент	HayeSep Q	NaX
Длина, м	3	3
Диаметр, мм	2	2
Расход газа-носителя, мл/мин	20	
Расход воздуха, мл/мин	250	
Расход водорода, мл/мин	30	
Температура ввода пробы, °С	40	
Температура ПИД, °С	150	
Температура ДТП-1 и ДТП-2, °С	120	
Ток ДТП-1 и ДТП-2, мА	40	
Объем пробы, мл	1	
Режим измерения		
Начальная температура (первая изотерма) T1, °С	40	
Время выдержки t1, мин	8	
Скорость нагрева v1, °С/мин	5	
Вторая изотерма T2, °С	120	
Время выдержки t2, мин	10	
Скорость нагрева v2, °С/мин	8	
Третья изотерма T3, °С	200	
Время выдержки t3, мин	10	
Скорость нагрева v3, °С/мин	8	
Четвертая изотерма T4, °С	250	
Время выдержки t4, мин	5	

Пример хроматограммы газа коксования представлен на рисунке 8.

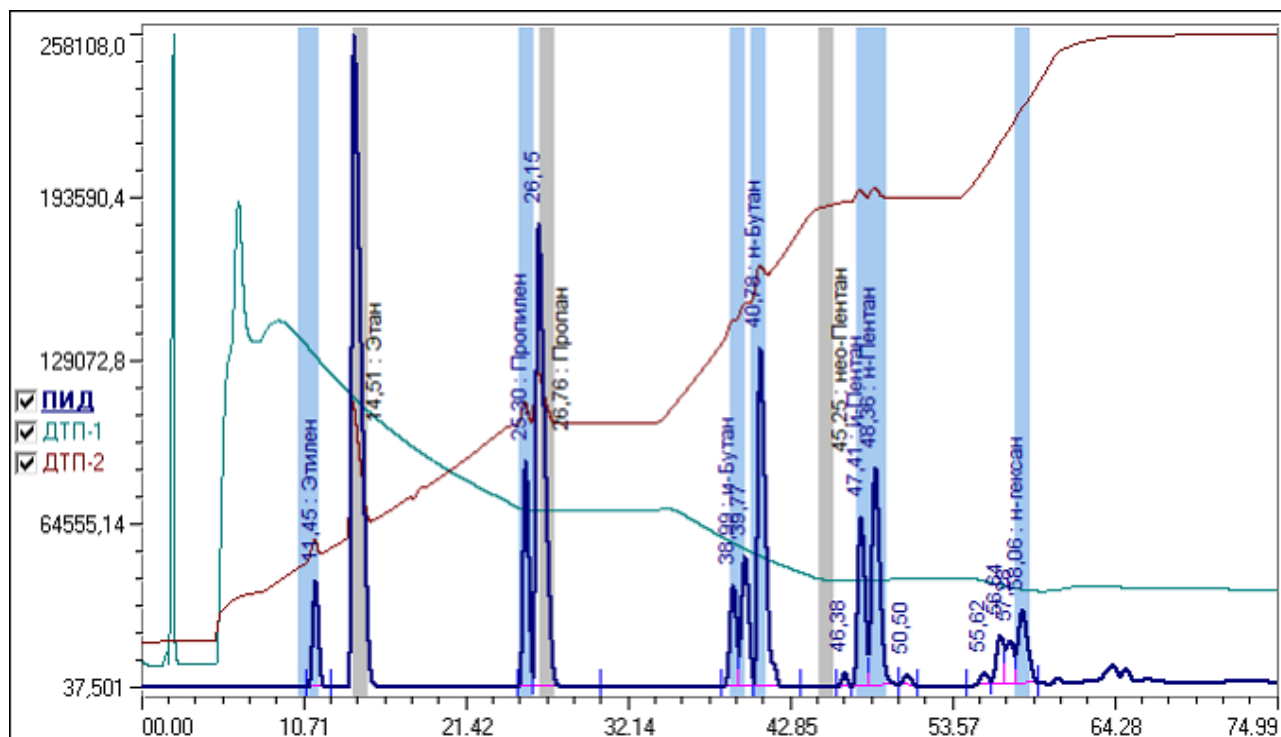


Рисунок 8 – Хроматограмма газа коксования ТГКК

2.6 Расчет статистических критериев

Для количественной оценки адекватности математических моделей определяли критерий Фишера – отношение дисперсии среднего к остаточной дисперсии (в случае, если нет параллельных опытов). Условие адекватности имеет следующий вид (4):

$$\frac{S_{\text{ср}}^2}{S_R^2} > F_{\beta(v_{\text{ср}}, v_R)}^{\text{табл}}. \quad (4)$$

Дисперсия среднего, дисперсия относительно среднего значения по экспериментальным данным определялись по формуле (5):

$$S_{\text{ср}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}, \quad \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i, \quad (5)$$

где n – общее число произведенных опытов.

Остаточная дисперсия, характеризующая погрешности уравнений (или моделей) и погрешности экспериментов, определялась по формуле (6):

$$S_R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_i^{\text{расч.}})^2}{n - p}, \quad (6)$$

где p – число значимых коэффициентов.

Для проверки работоспособности моделей был использован коэффициент детерминации, представляющий собой числовую интегральную характеристику точности модели. Значение коэффициента детерминации вычисляется по формуле (7):

$$R^2 = 1 - \frac{(n - p) \cdot S_R^2}{(n - 1) \cdot S_{\text{ср}}^2}. \quad (7)$$

Значение R^2 определяет долю рассеяния экспериментальных значений выходной переменной, учитываемую моделью. Математическая модель считается работоспособной, если $R^2 \geq 0,75$.

Глава 3. Обсуждение результатов

3.1 Коксование тяжелого газойля каталитического крекинга

Физико-химические показатели тяжелого газойля каталитического крекинга представлены в таблице 7. Данное сырье характеризуется низким содержанием серы, высоким содержанием фракции, выкипающей выше 350°C.

Таблица 7 – Физико-химические показатели ТГКК

Показатель качества	Метод испытаний	ТГКК
Плотность при 20°C , г/см ³	ГОСТ 3900 [95]	1,0530
Коксуемость, %	ГОСТ 19932 [98]	4,00
Содержание серы, %	ГОСТ Р 51947 [99]	0,112
Фракционный состав	ГОСТ Р 50837.1 [96]	
н.к.		201
5%		265
50%		373
к.к.		460 (95%)
Групповой состав, %	Жидкостная адсорбционная хроматография с градиентным вытеснением [110]	
парафино-нафтеновые		9,2
ароматические углеводороды		
в т.ч. легкие		5,4
средние		31,2
тяжелые		49,5
Смолы		
в т.ч. I		3,6
II		1,0
Асфальтены		0,1
Индекс корреляции	Расчет по [111]	119

ТГКК отличается относительно большой плотностью ($1,0530 \text{ г/см}^3$), низким содержанием серы ($0,112\%$), высоким содержанием ароматических веществ ($86,1\%$).

ТГКК был проанализирован методом хромато-масс-спектрометрии с целью установления его химического состава. Предварительно газойль без обессмолен и деасфальтизирован. Хроматограммы по полному и селективному ионному току ТГКК приведены на рисунках 9 и 10 соответственно. Для однозначного подтверждения присутствия каждого компонента помимо масс-спектра использовали литературные данные по индексам удерживания.

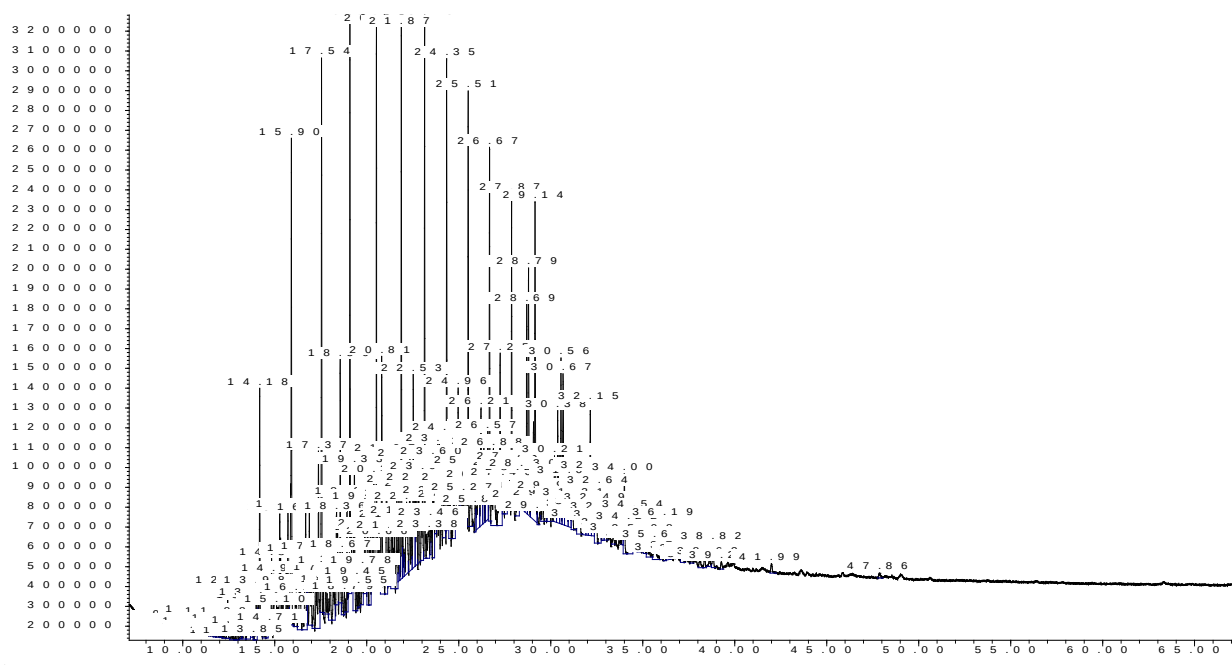


Рисунок 9 – Хроматограмма ТГКК по общему ионному току

На основе обработки данных хромато-масс-спектрометрии установлен групповой химический состав ТГКК, который приведён в таблице 8. Предварительно газойль был обессмолен и деасфальтизирован.

Установлено, что исходный газойль каталитического крекинга содержит алкилбензолы C_9H_{12} - $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ ($1,3\%$); алкилнафталины $\text{C}_{11}\text{H}_{10}$ - $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ ($10,7\%$), фенантрен ($1,8\%$), алкилантрацены и алкилфенантрены ($38,7\%$), алкилфлуорены (3%), алкилбифенилы ($2,8\%$), парафины ($3,8\%$), олефины ($1,2\%$),

полициклоароматические углеводороды (15,3%), гибридные соединения (5,5%) [112].

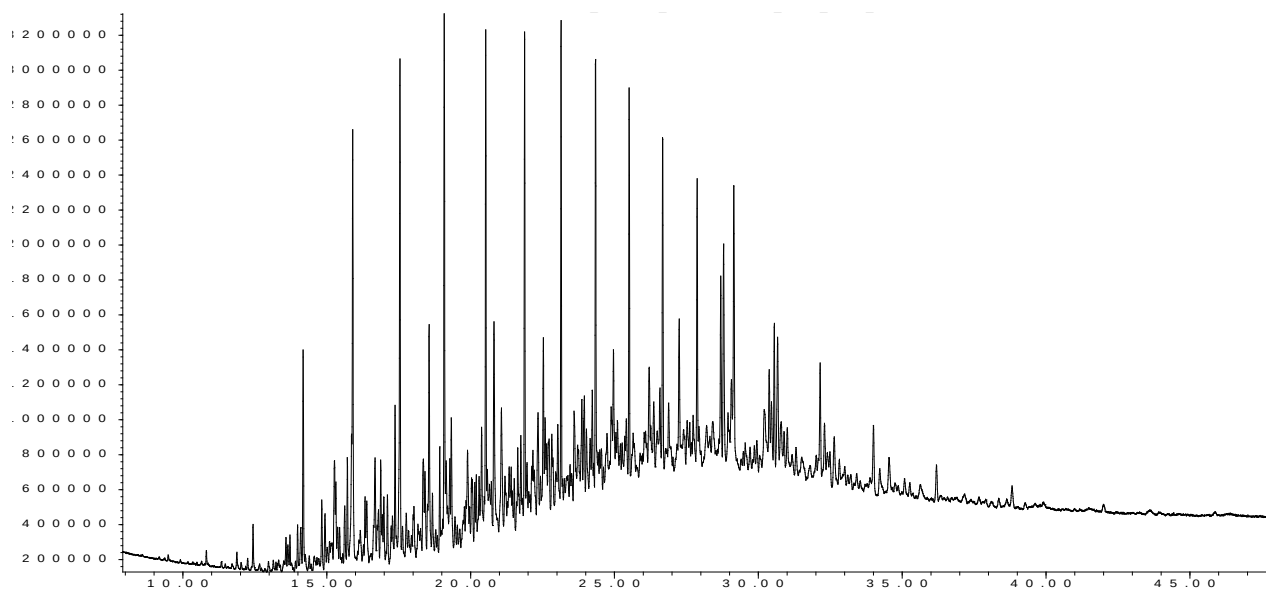


Рисунок 10 – Хроматограмма ТГКК по селективному ионному току

В работе [113] предположено, что декантойли состоят преимущественно из полициклических ароматических углеводородов с небольшим числом ароматических колец (3-4) и небольшим количеством коротких алифатических заместителей.

Таблица 8 – Групповой углеводородный состав ТГКК

Наименование классов углеводородов	Содержание, %
Алкилбензолы	1,3
C_9H_{12}	0,3
$C_{10}H_{14}$	0,4
$C_{12}H_{18}$	0,6
Нафталин	0,4
Алкилнафталины	10,7
$C_{11}H_{10}$	2,2
$C_{12}H_{12}$	1,9
$C_{13}H_{14}$	3,7
$C_{14}H_{16}$	2,9
Фенантрен	1,8
Алкилантрацены и алкилфенантрены	38,7
$C_{15}H_{12}$	8,6
$C_{16}H_{14}$	15,2
$C_{17}H_{16}$	11,2
$C_{18}H_{18}$	3,7
Алкилфлуорены	3,0
$C_{14}H_{12}$	2,0
$C_{15}H_{15}$	1,0
Алкилбифенилы	2,8
$C_{13}H_{12}$	0,6
$C_{14}H_{14}$	1,4
$C_{16}H_{18}$	0,8
Парафины C_8H_{18} - $C_{30}H_{62}$	3,8
Олефины	1,2
Полициклоароматические углеводороды	15,3
Алкилпирены	7,5
$C_{17}H_{12}$	5,2
$C_{18}H_{14}$	2,3
Гибридные соединения	5,5
Азотсодержащие соединения	1,9
Неидентифицированные	6,3
Суммарно	92,7

Как известно [114], игольчатый кокс получается из тяжелого газойля каталитического крекинга. По-видимому, образование такого вида кокса возможно из данного газойля вследствие большого количества ароматических соединений с короткоцепочными алкильными заместителями, которые при крекинге

разлагаются с образованием газа. Это газовыделение способствует получению анизотропной структуры кокса.

ТГКК был подвергнут коксованию при различных давлениях, выходы продуктов коксования представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Материальный баланс коксования ТГКК

Давление, МПа	Выходы продуктов коксования, %		
	Дистиллят	Кокс	Газ
0,10	84,5	9,1	6,4
0,15	69,1	19,2	11,7
0,20	59,0	23,1	17,9
0,40	44,2	32,8	23,0
0,60	31,9	34,7	33,4
0,80	23,0	36,2	40,8
1,00	12,1	40,2	47,7
1,25	9,7	41,9	48,4
1,50	8,4	42,6	49,0
1,75	7,5	43,4	49,1
2,00	6,8	43,9	49,3
2,25	5,7	44,2	50,1
2,50	4,3	44,8	50,9

С увеличением давления коксования ТГКК от 0,10 до 2,50 МПа выход кокса возрастает с 9,1 до 44,8%, выход дистиллята снижается с 84,5 до 4,3%, выход газа растет с 6,4 до 50,9%. Увеличение выхода кокса и уменьшение выхода дистиллята с ростом давления происходит за счет вовлечения в процесс коксования дополнительных фракций, которые при меньшем давлении испаряются и не участвуют в коксовании. График зависимости выхода кокса из ТГКК от давления коксования приведен на рисунке 11.

Зависимость выхода кокса (%) от давления (МПа) описывается следующей функцией: $y = a \cdot b^{1/x} \cdot x^c$, где $a = 45,4637$; $b = 0,8777$; $c = 0,0392$.

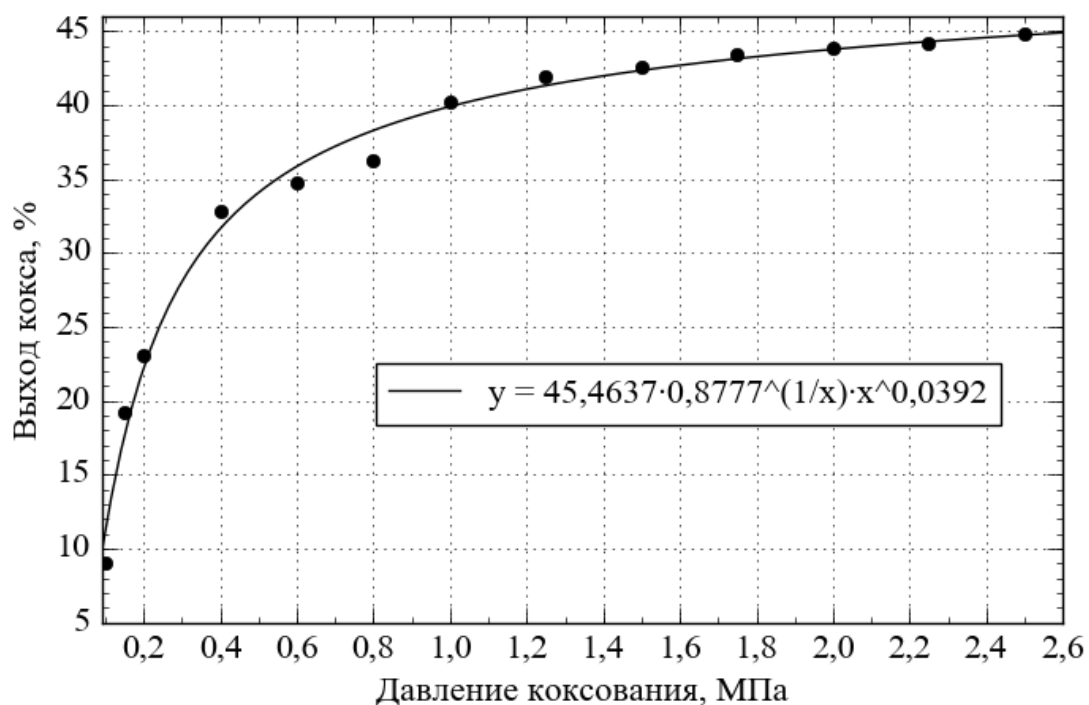


Рисунок 11 – График зависимости выхода кокса из ТГКК от давления коксования

Расчет статистических критериев для проверки адекватности данной модели представлен в таблице 10.

Таблица 10 – Значения статистических критериев для зависимости выхода кокса от давления коксования для ТГКК

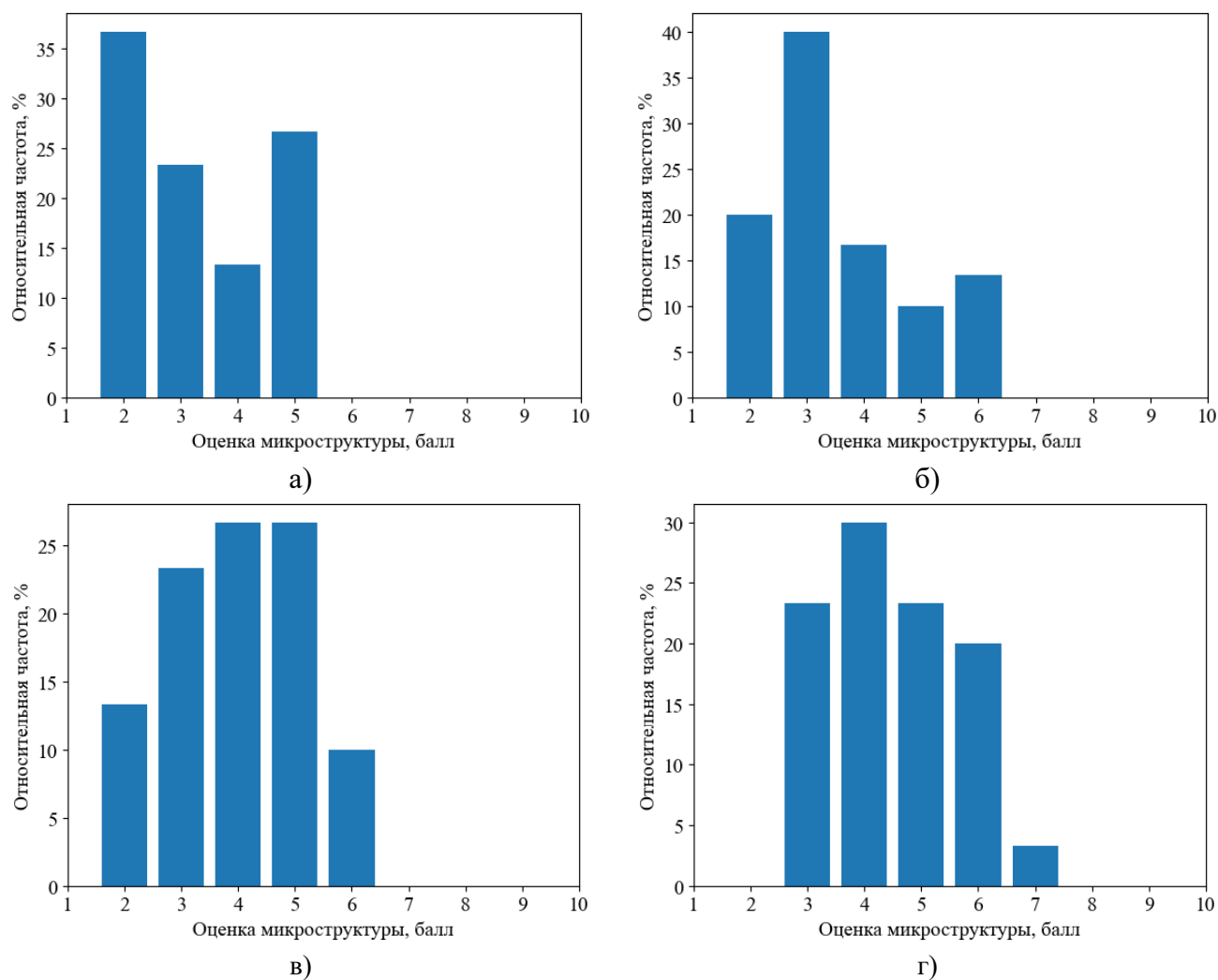
Дисперсия среднего, S_{cp}	Остаточная дисперсия, S_R	Коэффициент детерминации, R^2	Критерий Фишера, F	Табличное значение критерия Фишера $F_{табл.}$	Выполнение условия адекватности
127,6	1,24	0,99	105,5	4,84	Выполняется

Физико-химические характеристики коксов, полученных из ТГКК, представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Физико-химические характеристики коксов, полученных из ТГКК

Давление, МПа	Микроструктура кокса, балл	Зольность, %	Выход летучих веществ, %	Содержание серы, %	Действительная плотность, г/см ³	Высота кристаллитов L _c , Å
0,10	3,8	0,44	4,5	0,116	1,95	29,7
0,15	4,2	0,21	6,9	0,187	1,96	31,9
0,20	4,5	0,17	7,2	0,191	1,96	32,2
0,40	5,2	0,12	8,1	0,160	1,98	37,1
0,60	5,2	0,10	8,2	0,187	1,98	37,5
0,80	5,3	0,07	8,8	0,217	1,98	39,2
1,00	5,4	0,07	10,2	0,221	2,04	40,4
1,25	5,4	0,06	11,4	0,229	2,08	40,2
1,50	5,5	0,06	14,2	0,234	2,12	41,2
1,75	5,1	0,06	14,8	0,234	1,98	36,8
2,00	4,9	0,06	15,1	0,234	1,95	36,3
2,25	4,8	0,06	16,5	0,235	1,94	35,4
2,50	4,6	0,06	17,4	0,235	1,93	31,4

При давлении 0,10-0,20 МПа из ТГКК образуется кокс с микроструктурой 3,8-4,5 баллов. Распределение структурных составляющих коксов, полученных при давлении 0,10; 0,15; 0,2 и 0,4 МПа, представлено на рисунке 12. При давлении промышленного процесса коксования (0,4 МПа) формируется кокс с микроструктурой 5,2 баллов. Согласно данным таблицы 10 с ростом давления коксования ТГКК наблюдаются увеличение содержания летучих веществ, снижение зольности кокса [115, 116].



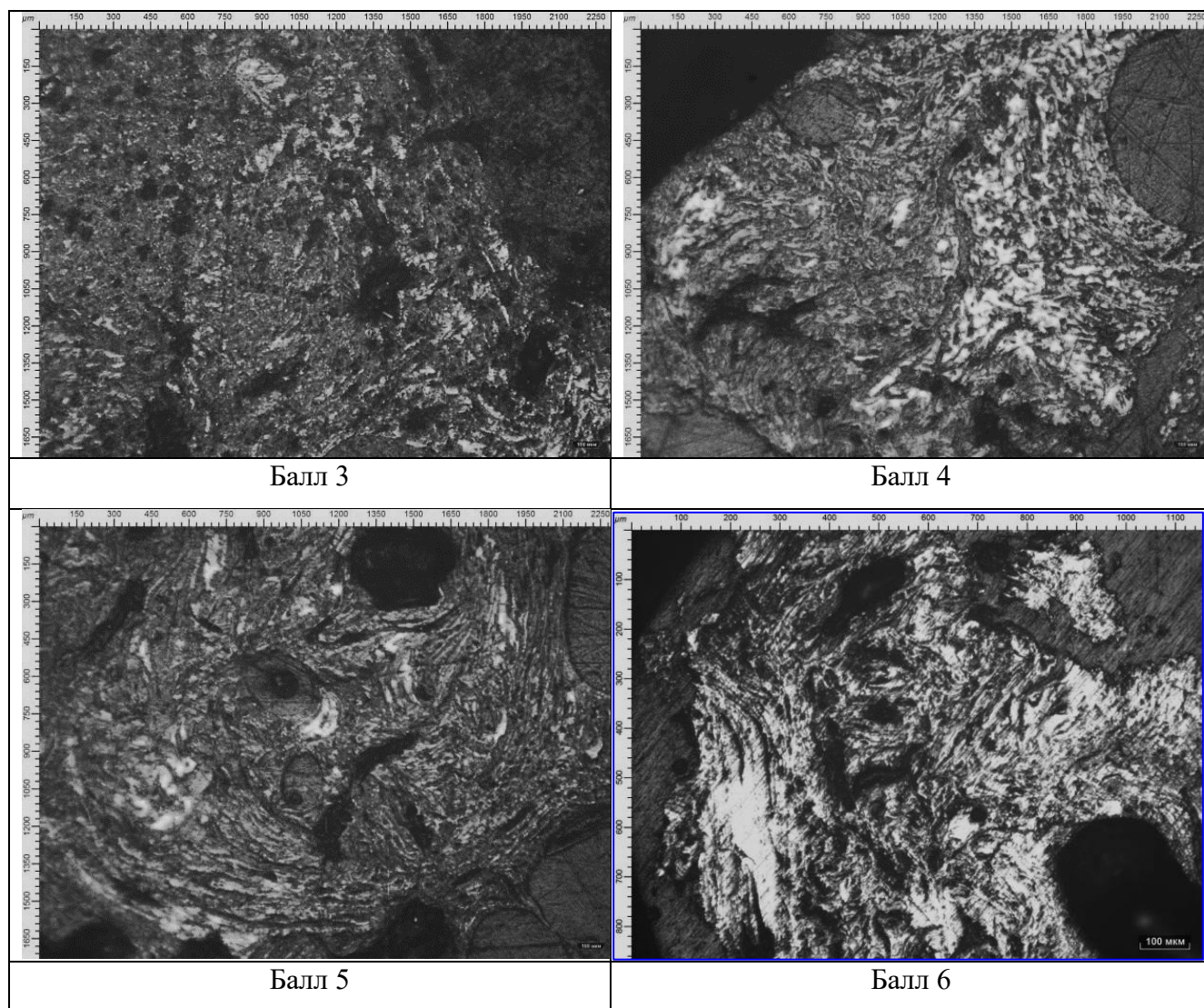
а) – 0,1 МПа; б) – 0,15 МПа; в) – 0,2 МПа; г) – 0,4 МПа

Рисунок 12 – Гистограммы распределения структурных составляющих коксов, полученных из ТГКК при различном давлении

Преобладающие структурные составляющие кокса, полученного из ТГКК при 0,4 МПа представлены в таблице 12.

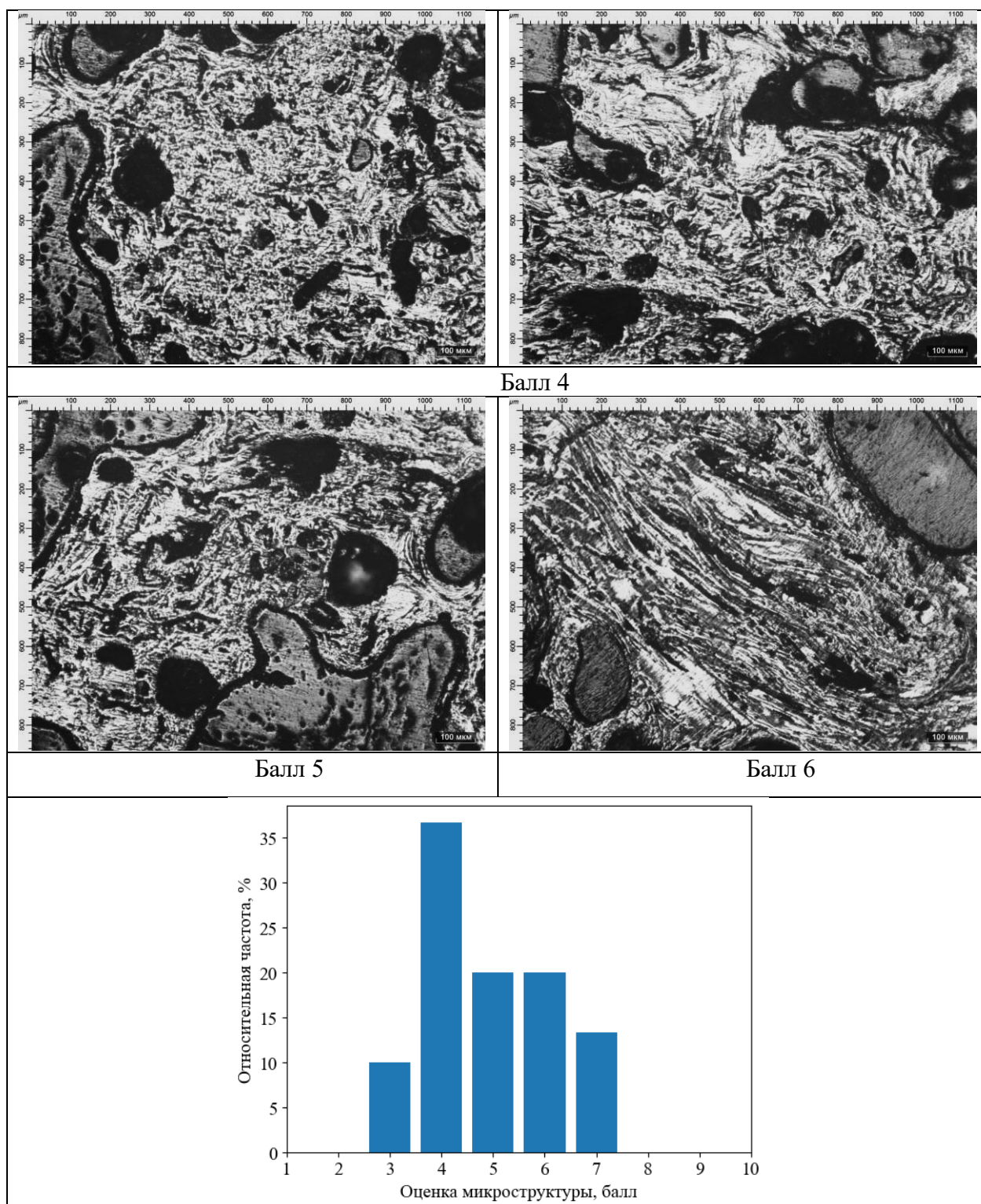
Кокс, полученный из ТГКК при давлении 0,4 МПа, характеризуется наличием элементов средневолокнистой структуры, крупноволокнистой без какой-либо ориентации структурных элементов, мелкоигольчатой и среднеигольчатой с наличием групп ориентированных волокон.

Таблица 12 – Преобладающие структурные составляющие и распределение структурных составляющих кокса, полученного из ТГКК при 0,4 МПа



Установлено, что в диапазоне давления коксования (0,1-2,5) МПа наилучшая микроструктура кокса из ТГКК формируется при 1,5 МПа (5,5 баллов), что соответствует игольчатому коксу. Преобладающие структурные составляющие и распределение структурных составляющих кокса, полученного из ТГКК при 1,5 МПа, показано в таблице 13.

Таблица 13 – Преобладающие структурные составляющие и их распределение кокса, полученного из ТГКК при 1,5 МПа



По-видимому, при данном давлении (1,5 МПа) создается оптимальное соотношение скоростей реакций деалкилирования и конденсации.

График зависимости микроструктуры кокса из ТГКК от давления коксования представлен на рисунке 13. Зависимость микроструктуры кокса из ТГКК от давления описывается функцией: $y = a + b \cdot r^x + c \cdot x$, где $a = 6,251$; $b = -3,0787$; $c = -0,6429$; $r = 0,0523$.

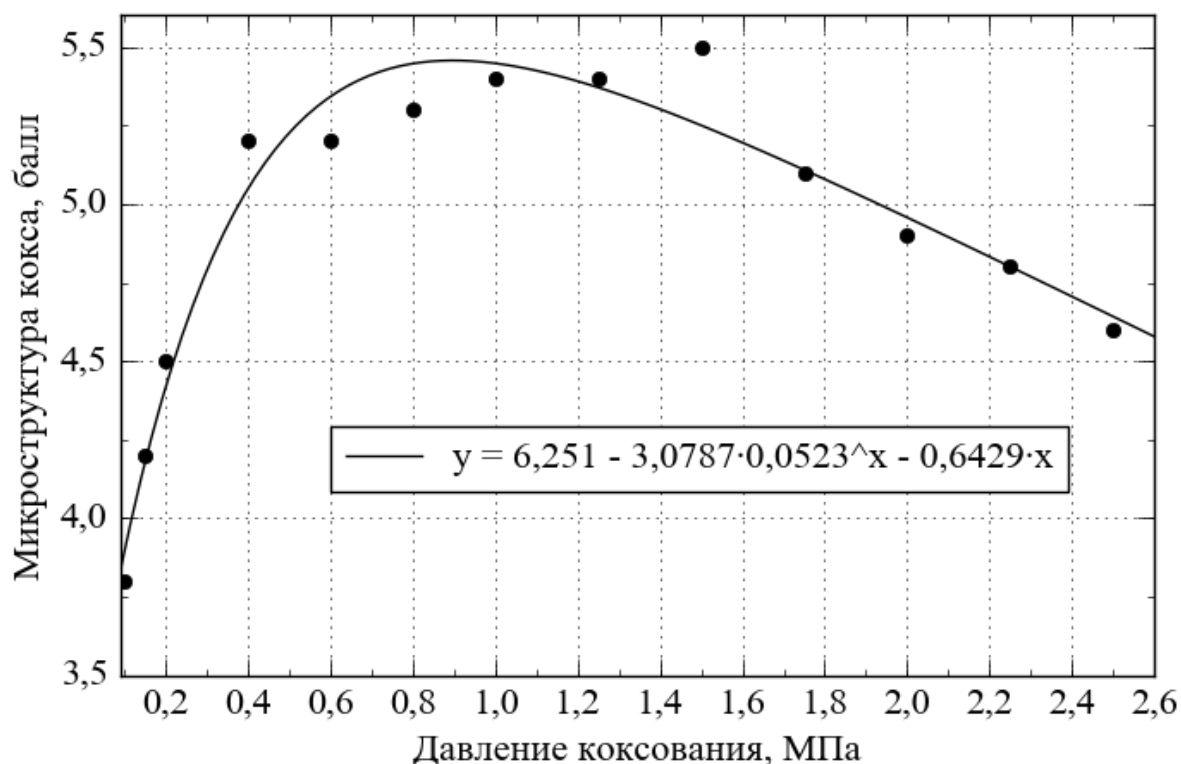


Рисунок 13 – График зависимости микроструктуры кокса из ТГКК от давления коксования

Расчет статических критериев зависимости микроструктуры кокса (балл) от давления коксования (МПа) для ТГКК представлен в таблице 14.

Таблица 14 – Значения статистических критериев для зависимости микроструктуры кокса от давления коксования для ТГКК

Дисперсия среднего, S_{cp}	Остаточная дисперсия, S_R	Коэффициент детерминации, R^2	Критерий Фишера, F	Табличное значение критерия Фишера $F_{табл.}$	Выполнение условия адекватности
0,27	0,017	0,95	15,8	4,84	Выполняется

Изменение параметров коксования, включая расход газов коксования ТГКК при давлении 0,4 МПа, представлен на рисунке 14.

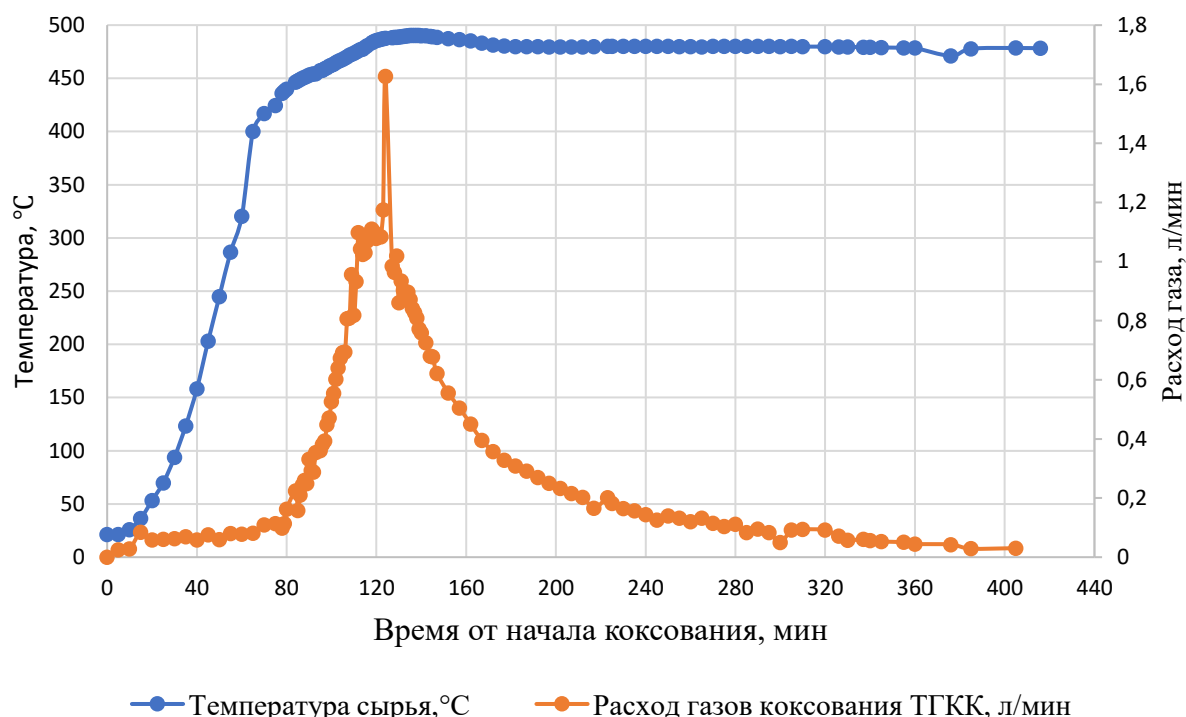


Рисунок 14 – Изменение параметров в ходе коксования ТГКК при 0,4 МПа

Интенсивный прирост газовыделения наблюдается в диапазоне температуры (450-475)°C, по-видимому, при переходе от мезофазного состояния системы к твердому с формированием матрицы кокса. Пиковый расход газа достигается при температуре 480°C, связанный с интенсивным протеканием реакций коксообразования.

Состав газов коксования ТГКК, полученных при различном давлении приведен в таблице 15. Как отмечено ранее, в диапазоне давления коксования (0,1-2,5) МПа наилучшая микроструктура кокса из ТГКК формируется при 1,5 МПа (5,5 баллов), что соответствует игольчатому коксу. Дальнейшее ухудшение структуры кокса (выше 1,5 МПа) возможно связано с увеличением олефинов в газе коксования, что свидетельствует об интенсификации процессов крекинга и повышенному коксообразованию, что способствует нарушению формирования анизотропной структуры. Кроме того, уменьшение бальности кокса, полученного при давлении выше 1,5 МПа, может быть связано с нарушением равномерного

роста кристаллов кокса из-за интенсивного разнонаправленного газовыделения в процессе коксования.

Таблица 15 – Состав газов коксования ТГКК, полученных при различном давлении

Компонент газа	Давление коксования, МПа										
	0,1	0,4	0,6	0,8	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0	2,25	2,5
Метан	38,5	38,6	38,9	39,3	39,5	39,8	40,2	40,6	40,8	41,1	41,2
Этилен	1,2	1,5	1,6	1,8	2,1	2,1	2,2	2,6	3,4	4,8	5,4
Этан	17,6	18,9	18,9	19,1	19,4	19,6	19,7	20,1	20,2	20,9	21,2
Пропилен	2,9	3,3	3,4	3,4	4,1	4,4	4,5	5,3	5,7	5,9	6,2
Пропан	16,8	17,3	17,5	18,9	19,2	21,1	21,5	19,8	18,6	17,3	16,5
и-Бутан	1,7	1,8	1,4	1,1	1,2	1,2	1,4	1,4	1,5	1,5	1,5
н-Бутан	5,8	5,6	6,5	7,2	5,6	3,6	3,5	3,4	3,3	2,5	2,1
и-Пентан	8,3	7,5	6,2	3,6	3,7	3,6	3,3	3,2	3,1	2,9	2,9
н-Пентан	6,9	5,1	5,2	5,2	4,8	4,2	3,2	3,1	2,9	2,6	2,5
Водород	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Известно, что установки замедленного коксования работают при повышенном давлении – (0,2-0,6) МПа. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о целесообразности повышения рабочего давления коксовой камеры до 1,5 МПа, что позволит значительно увеличить выход получаемого кокса и улучшить его микроструктуру.

В таблице 16 приведены физико-химические свойства дистиллятов коксования. С увеличением давления происходит значительное облегчение фракционного состава дистиллятов коксования. Плотность суммарного дистиллята коксования с ростом давления от 0,1 до 2,5 МПа уменьшается с 1,0435 до 0,8672 г/см³.

Содержание серы в дистиллятах коксования ТГКК с ростом давления от 0,10 до 2,50 МПа возрастает с 0,120 до 0,155%.

Таблица 16 – Физико-химические свойства дистиллятов коксования ТГКК, полученных при различном давлении

Давление, МПа	Плотность при 20°С, г/см ³	Содержание серы, %
0,10	1,0435	0,120
0,15	1,0385	0,110
0,20	1,0351	0,115
0,40	1,0169	0,135
0,60	0,9105	0,138
0,80	0,9943	0,146
1,00	0,9321	0,149
1,25	0,9125	0,150
1,50	0,8946	0,152
1,75	0,8832	0,153
2,00	0,8756	0,154
2,25	0,8705	0,154
2,50	0,8672	0,155

Кривые дистилляции дистиллятов коксования представлены на рисунке 15. Дистилляты коксования характеризуются широким фракционным составом, с увеличением давления с 0,1 до 2,5 МПа температура начала кипения снижается с 205 до 52°С. По-видимому, это связано с интенсификацией процессов крекинга средних фракций, всё большее вовлечение их в процесс коксования с увеличением давления.

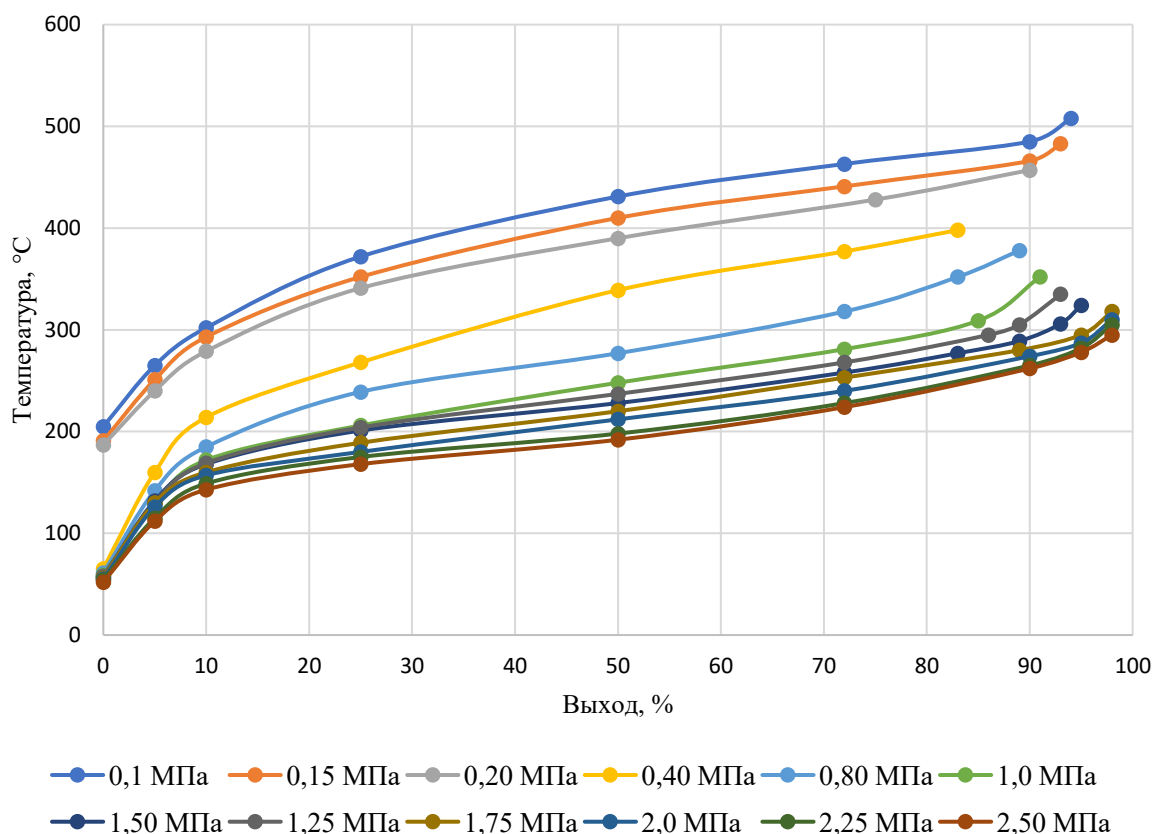


Рисунок 15 – Кривые дистилляции дистиллятов коксования ТГКК, полученные при различном давлении

Изучение термического разложения ТГКК происходило по методике с порционным отбором дистиллята коксования при атмосферном давлении и при давлении промышленного коксования (0,4 МПа).

При атмосферном давлении выделение дистиллята коксования ТГКК происходило в интервале температур (305-457)°С.

Изменение скорости выделения дистиллята от температуры сырья показано на рисунке 16. Максимум выделения дистиллята из ТГКК наблюдался при температуре 406°С. Термическое разложение ТГКК характеризуется 4 стадиями: 1) (305-384)°С, скорость выделения дистиллята 2,4-4,3 мл/мин. По-видимому, на этой стадий происходит крекинг алкилароматических соединений с короткоцепочными алкильными заместителями, сопровождающийся образованием радикальных структур; 2) стадия 385-410°С характеризуется максимальной интенсивностью выделения дистиллята коксования, протеканием

наибольшего количества реакций крекинга и уплотнения; 3) в диапазоне температур (411-445)°С реакции крекинга замедляются; по-видимому при температуре (420±5)°С протекают реакции уплотнения с образованием легких фракций, что приводит к рекомбинации радикальных частиц с алкильными заместителями; 4) стадия (446-457)°С характеризуется завершением реакций крекинга и уплотнения, начинается процесс формирования мезофазы.

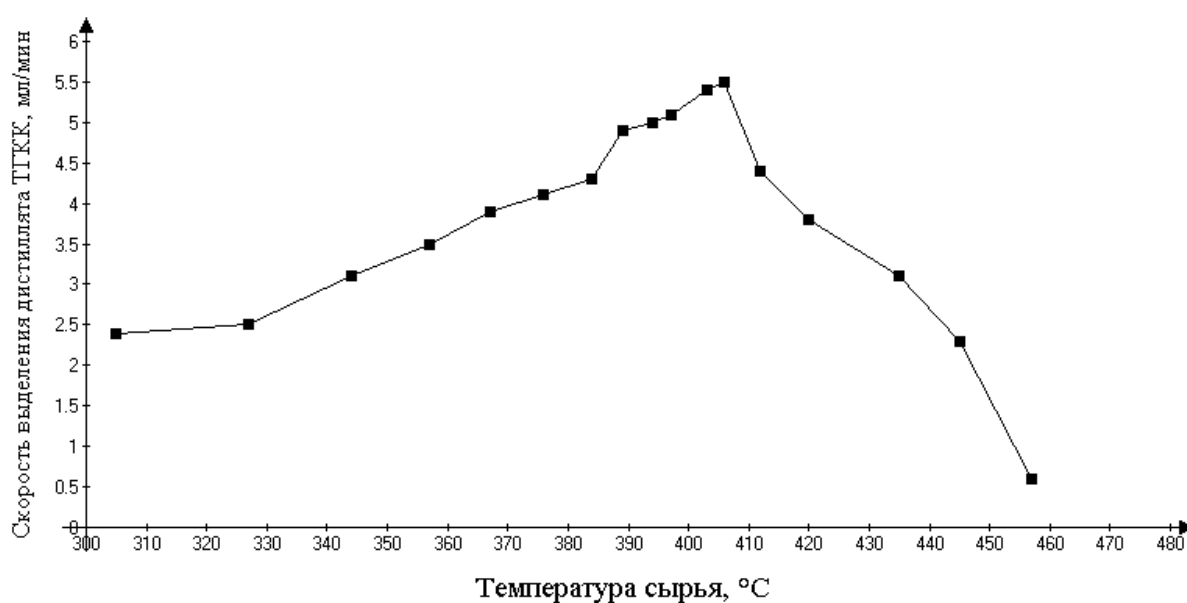


Рисунок 16 – Изменение скорости выделения дистилята коксования ТГКК при атмосферном давлении

Фракционный состав отобранных с ростом температуры дистилятов коксования ТГКК представлен в таблице 17.

Таблица 17 – Фракционный состав дистилятов коксования ТГКК

Фракция	Температуры выкипания фракций, °С	Выход фракций, %	
		305°С	445°С
Бензиновая	н.к.-200	6,0	1,4
Дизельная	200-360	88,6	6,2
Тяжелый газойль	> 360	5,4	92,4
суммарно		100,0	100,0

С увеличением температуры коксования в дистиллятах коксования ТГКК происходит уменьшение бензиновой и дизельной фракций и рост содержания тяжелого газойля.

Групповой состав дистиллятов коксования ТГКК, отобранных при температурах начала термического разложения (305°C) и конца (445°C) термического разложения ТГКК, определенный на основе данных хромато-масс-спектрологии представлен в таблице 18.

Таблица 18 – Групповой состав дистиллята коксования ТГКК, полученного при давлении 0,1 МПа в процессе коксования с ростом температуры

Класс соединений	Температура отбора дистиллята в процессе коксования ТГКК, °C	
	305	445
Алкилбензолы	8,1	1,4
Алкилинданы и алкилиндены	4,5	0,1
Алкилнафталины и дифенилы	52,0	2,8
Флуорены	3,6	Менее 0,1
Алкилантрацены и алкилфенантрены	19,3	6,9
Полициклоароматические соединения	1,8	77,7
Парафино-нафтендовые	6,0	1,0

Также термическое разложение ТГКК было исследовано при давлении 0,4 МПа. Фракционный состав дистиллятов коксования ТГКК, отобранных по мере увеличения температуры при давлении 0,4 МПа, представлен в таблице 19. Закономерность уменьшения бензиновой и дизельной фракций и увеличение тяжелого газойля дистиллятов коксования с ростом температуры сохраняется при коксовании ТГКК при 0,4 МПа.

Таблица 19 – Фракционный состав дистиллятов коксования ТГКК, отобранных при давлении 0,4 МПа

Фракция	Температура выкипания фракции, °С	Выход фракций, %			
		340°С	350°С	410°	460°С
Бензиновая	н.к.-200	3,2	3,1	1,5	Менее 0,1
Дизельная	200-360	87,2	80,6	62,7	43,0
Тяжелый газойль	> 360	6,8	15,6	35,2	57,0
суммарно		100,0	100,0	100,0	100,0

Групповой состав дистиллятов коксования ТГКК, полученных при давлении 0,4 МПа в процессе коксования с ростом температуры представлен в таблице 20.

С увеличением температуры коксования содержание алкилнафталинов в дистилляте существенно возрастает (с 10,7% для ТГКК до 48,7%), по-видимому, это связано с термолизом гибридных нафтен-ароматических соединений.

Таблица 20 – Групповой состав дистиллятов коксования ТГКК, полученных при давлении 0,4 МПа в процессе коксования с ростом температуры

Класс углеводородов	Температуры отбора дистиллята в процессе коксования ТГКК, °С			
	340	350	410	460
Алкилбензолы	15,6	11,8	3,8	0,0
Нафталин	3,2	5,9	3,2	1,0
Алкилнафталины	28,9	32,9	36,0	48,7
Фенантрен	18,5	5,2	2,3	3,4
Алкилантрацены и алкилфенантрены	16,1	18,6	24,1	22,3
Алкилфлуорены	1,3	1,6	2,1	3,2
Алкилинданы	7,2	13,2	9,2	2,3
Бифенилы	1,7	3,9	7,5	4,3
Парафино-нафтеновые	2,8	1,9	4,8	11,7
Полициклоароматические	0,0	1,2	1,6	1,5

При коксовании ТГКК с ростом температуры наблюдается существенное увеличение содержания ароматических соединений вследствие их образования в результате дегидрирования парафинов и конденсации олефинов, образование полициклоароматических соединений путем дегидроконденсации ароматических структур. Сравнительный анализ химического состава дистиллятов коксования свидетельствует о преобладании конденсационных процессов на заключительной стадии коксования. По-видимому, отсутствие гибридных и содержание незначительного количества полициклоароматических углеводородов в дистиллятах коксования указывает на то, что эти компоненты являются основными коксообразующими соединениями.

3.2 Коксование дистиллятов коксования тяжелого газойля каталитического крекинга

Для изучения коксогенных свойств дистиллята коксования ТГКК был использован коксовый дистиллят, полученный при давлении промышленной установки замедленного коксования – 0,40 МПа. Его суммарный фракционный состав представлен в таблице 21. Дистиллят коксования выкипает в достаточно широких пределах, характеризуется относительно высоким содержанием фракции, выкипающей выше 350°C, – 43,6%.

Таблица 21 – Фракционный состав дистиллята коксования ТГКК, полученного при 0,4 МПа

Температуры выкипания фракций, °C	Выход, %
н.к – 180 ⁰ C	6,7
180 – 260	13,3
260 – 350	33,7
>350 ⁰ C	46,3

В таблице 22 представлен групповой химический состав дистиллята коксования ТГКК, полученный при 0,4 МПа.

Таблица 22 – Групповой химический состав ТГКК и дистиллята коксования ТГКК, полученный при 0,4 МПа

Наименование компонентов	ТГКК	Дистиллят коксования ТГКК
Алкилбензолы	1,3	5,4
Алкилтетралины	0,4	0,8
Нафталин	0,4	3,6
Алкилнафталины	10,7	37,6
Фенантрен	1,8	3,4
Алкилантрацены и алкилфенантрены	38,7	22,1
Алкилфлуорены	3,0	2,2
Алкилинданы	0,4	9,0
Бифенилы	2,8	2,1
Линейные парафины	3,8	5,3
Изопарафины	0,0	2,6
Полициклоароматические углеводороды	7,8	0,0
Пирены	8,4	0,6
Гибридные структуры (суммарно)	5,5	0,0
Азотсодержащие (суммарно)	1,9	0,0
Сумма	86,9	94,7

Для оценки коксогенных свойств коксовый дистиллят был подвергнут коксованию при различных давлениях – от 0,1 до 1,0 МПа. Выходы продуктов коксования из дистиллятов коксования указаны в таблице 23.

Таблица 23 – Материальный баланс коксования дистиллята коксования ТГКК

Давление, МПа	Выходы продуктов коксования, %		
	Дистиллят	Кокс	Газ
0,10	89,8	7,2	3,0
0,20	84,8	10,4	4,8
0,40	79,4	15,0	5,6
0,60	64,6	19,1	16,3
0,80	58,9	21,7	19,4
1,00	55,7	24,2	20,1

В диапазоне давления от 0,10 до 1,00 МПа выход коксового дистиллята снижается от 89,8% до 55,7%, выход кокса и газа увеличивается от 7,2% до 24,2% и от 3,0% до 20,1% соответственно. Выход кокса из дистиллята коксования значительно ниже, чем из исходного ТГКК, однако получение 15,0% выхода кокса при давлении коксования 0,40 МПа указывает на целесообразность использования такого дистиллята в сырьевой смеси коксования. В таблице 24 представлены физико-химические показатели кокса из дистиллята коксования.

Согласно полученным данным с ростом давления проведения процесса наблюдаются увеличение микроструктуры кокса и содержания летучих веществ.

Таблица 24 – Физико-химические показатели кокса из дистиллята коксования ТГКК

Показатели качества	Давление, МПа					
	0,10	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
Микроструктура, балл	3,5	4,1	4,3	4,5	4,9	4,6
Выход летучих веществ, %	5,1	6,3	7,1	8,6	9,4	11,2
Содержание серы, %	0,121	0,144	0,171	0,195	0,224	0,241
Действительная плотность, г/см ³	1,95	1,96	1,97	1,97	1,99	1,99

Кокс с наибольшей микроструктурой из дистиллята коксования ТГКК был получен при давлении 0,8 МПа. На рисунке 17 приведено распределение структурных составляющих. Преобладающей является крупноволокнистая (лепестковая) структура на 5 баллов.

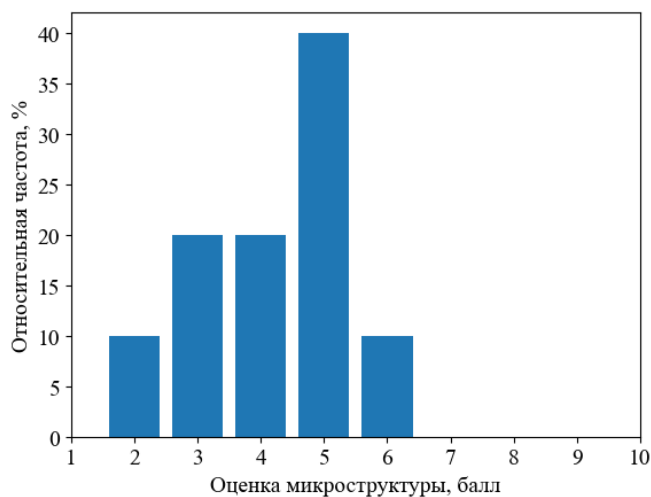
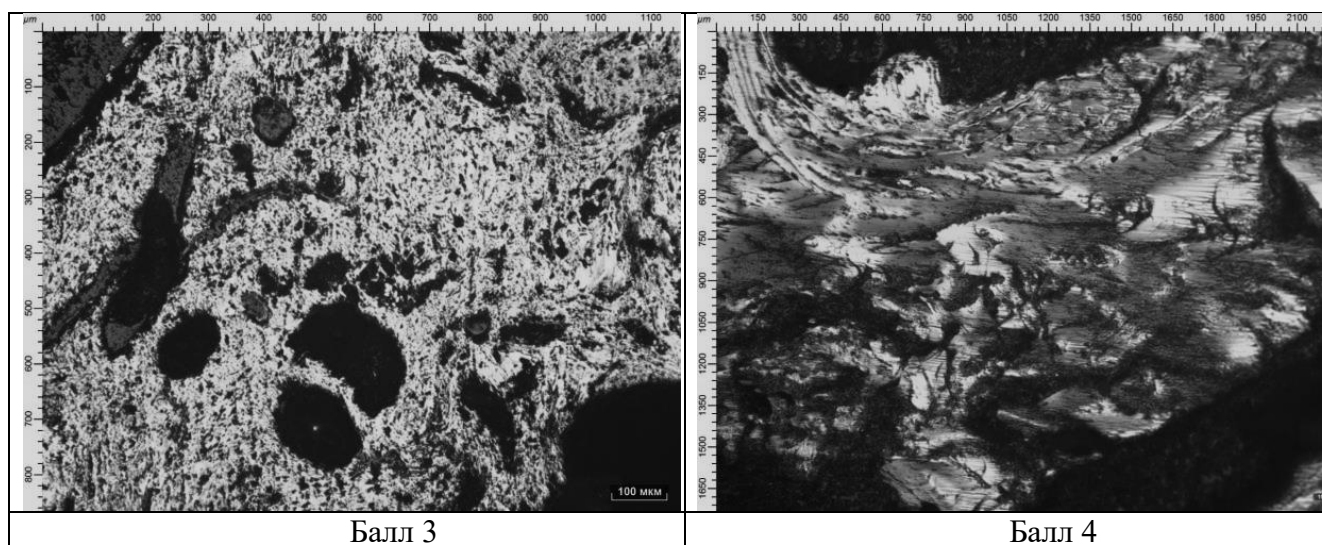


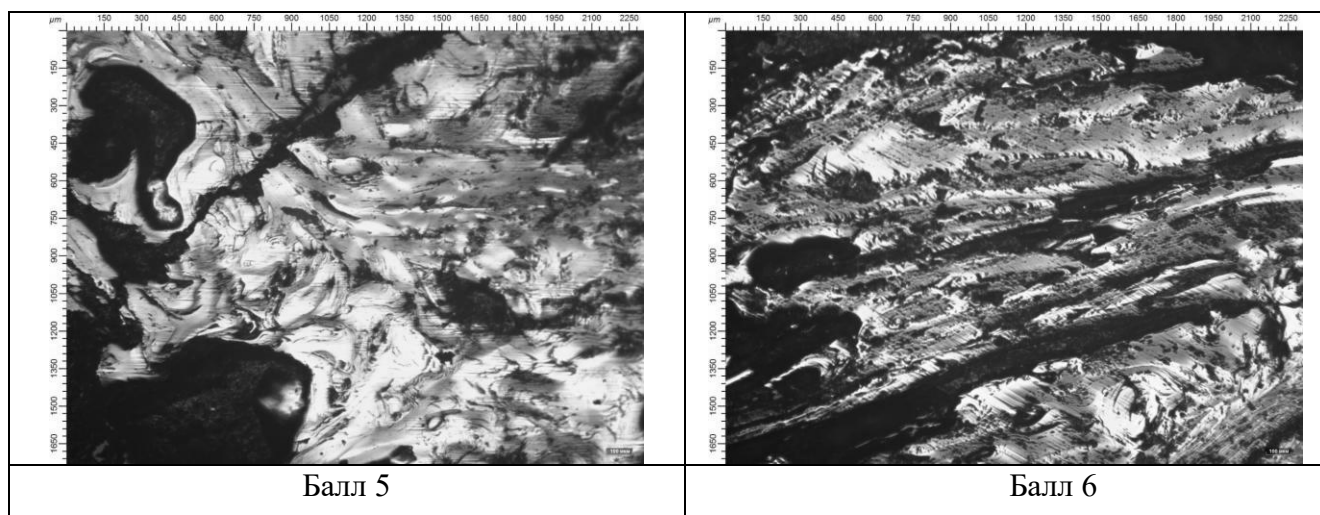
Рисунок 17 – Распределение структурных составляющих кокса, полученного из дистиллята коксования при 0,8 МПа

В таблице 25 приведены преобладающие структурные составляющие кокса, полученного из дистиллята коксования ТГКК при 0,8 МПа.

Таблица 25 – Преобладающие структурные составляющие кокса, полученного из дистиллята коксования ТГКК при 0,80 МПа



Продолжение таблицы 25.



При давлении 0,8 МПа из дистиллята коксования ТГКК получен кокс со структурой 4,9 баллов, что позволяет сделать вывод о возможности использования дистиллята коксования как компонента сырьевой смеси замедленного коксования. На данный момент на УЗК осуществляется рециркуляция только тяжелого газойля замедленного коксования (350+, °C). Установленные данные позволяют предположить целесообразным вовлечение в рециркуляцию газойля более широкого фракционного состава.

3.3 Коксование гудрона

Показатели качества гудрона приведены в таблице 26. Гудрон характеризуется высокими коксуемостью и выходом фракции, выкипающей выше 350°C, что обуславливает повышенный выход кокса. Вследствие того, что данное сырье является сернистым (1,62%), основной задачей коксования гудрона является уменьшение содержания серы в коксе. Одним из способов решения этого является коксование при повышенном давлении относительно промышленного (0,35-0,38 МПа) [70].

Таблица 26 – Физико-химические характеристики гудрона

Показатель качества	Гудрон
Плотность при 20°C , г/см ³	0,9902
Коксуемость, %	17,8
Содержание серы, %	1,652
Фракционный состав	
н.к.	352
5%	440
50%	-
к.к.	550
Групповой состав, %	
парафино-нафтеновые углеводороды	11,4
ароматические углеводороды	58,8
в т.ч. легкие	4,2
средние	10,1
тяжелые	44,5
смолы	22,2
в т.ч. I	10,1
II	12,1
Асфальтены	7,6

Результаты коксования гудрона при давлении (0,1-2,5) МПа приведены в таблице 27.

Таблица 27 – Материальный баланс коксования гудрона

Давление, МПа	Выходы продуктов коксования, %		
	Дистиллят	Кокс	Газ
0,10	73,7	14	12,3
0,15	69,7	17,4	12,9

Продолжение таблицы 27.

0,20	66	20,3	13,7
0,40	58,8	26,9	14,3
0,60	56,3	29,1	14,6
0,80	54,2	30,9	14,9
1,00	48,6	36,3	15,1
1,25	45,7	39,2	15,1
1,50	44,4	40,3	15,3
1,75	41,6	42,8	15,6
2,00	39,2	45,1	15,7
2,25	36,8	47,3	15,9
2,50	33,6	49,7	16,7

С увеличением давления от 0,1 до 2,5 МПа наблюдается значительное увеличение выхода кокса с 14,0 – до 46,2% и снижение выхода дистиллятов с 73,7 – до 14,3% при увеличении в нем доли лёгких фракций. Зависимость выхода кокса (%) из гудрона от давления коксования (МПа) описывается следующей функцией: $y = a \cdot b^{1/x} \cdot x^c$, где $a=35,95$; $b=0,98864$; $c=0,3423$. График зависимости выхода кокса из гудрона от давления коксования приведен на рисунке 18.

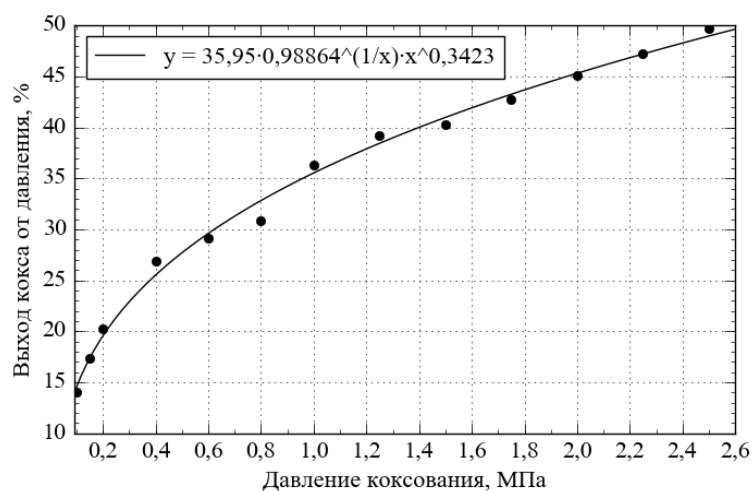


Рисунок 18 – График зависимости выхода кокса из гудрона от давления коксования

Значения статистических критериев для зависимости выхода кокса от давления коксования для гудрона приведены в таблице 28.

Таблица 28 – Значения статистических критериев для зависимости выхода кокса от давления коксования для гудрона

Дисперсия среднего, S_{cp}	Остаточная дисперсия, S_R	Коэффициент детерминации, R^2	Критерий Фишера, F	Табличное значение критерия Фишера $F_{табл.}$	Выполнение условия адекватности
136,9	0,956	0,994	143,2	4,84	Выполняется

Зависимость имеет экстремальный характер, в диапазоне 0,1-2,5 МПа наилучшая микроструктура кокса из гудрона (4,8 баллов) получена при давлении 0,4 МПа. По-видимому, это связано с тем, что при данном давлении формируются условия, способствующие направленной дегидроконденсации ароматических соединений.

Состав газа коксования гудрона при различном давлении приведен в таблице 29.

Таблица 29 – Состав газа коксования гудрона

Компонент газа	Давление коксования, МПа									
	0,1	0,4	0,8	1,0	1,25	1,5	1,75	2	2,25	2,5
Метан	41,5	37,2	24,7	24,5	22,7	23,2	23,8	24,5	25,2	25,4
Этилен	2,2	2,4	2,6	2,8	3,6	3,8	4,1	5,3	6,4	6,5
Этан	18,3	18,2	18,5	18,3	19,2	19,5	19,6	19,7	19,8	20,1
Пропилен	1,5	2,1	2,4	2,5	3,8	4,1	4,2	4,4	4,7	4,8
Пропан	15,1	16,4	17,2	17,6	18,1	18	18,2	18,2	18,4	18,5
и-Бутан	3,4	4,6	5,1	4,8	4,9	5,1	5,2	5,4	5,6	5,6
н-Бутан	5,8	6,1	8,2	7,5	7,1	7,2	7,4	7,3	8,1	8,2
и-Пентан	6,2	6,3	9,6	9,5	8,3	8,2	8,1	8,6	8,6	8,5
н-Пентан	5,2	5,8	10,8	11,5	11,1	9,7	8,2	5,2	1,8	0,9
Водород	0,8	0,9	0,9	1,0	1,2	1,2	1,2	1,4	1,4	1,5

В таблице 30 приведены физико-химические свойства коксов, полученных из гудрона.

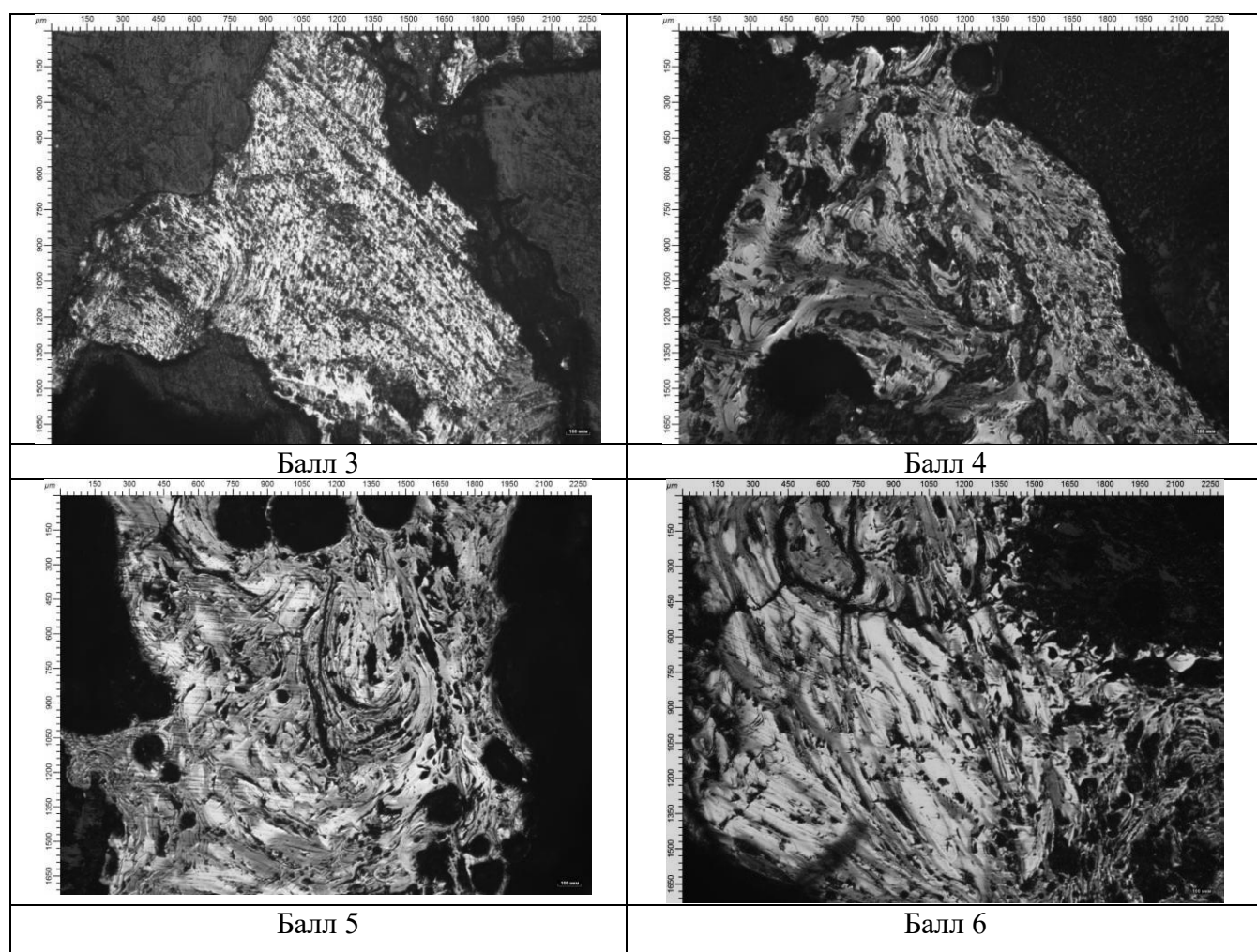
Зависимость микроструктуры кокса от давления имеет экстремальный характер, в диапазоне 0,1-2,5 МПа наилучшая микроструктура кокса из гудрона (4,8 баллов) получена при давлении 0,4 МПа. По-видимому, это связано с тем, что при данном давлении формируются условия, способствующие направленной дегидроконденсации ароматических соединений [117]. Физико-химические характеристики коксов, полученных из гудрона, при различном давлении представлены в таблице 30.

Таблица 30 – Физико-химические характеристики коксов, полученных из гудрона

Давление, МПа	Микроструктура кокса, балл	Зольность, %	Выход летучих веществ, %	Содержание серы, %	Действительная плотность, г/см ³	Высота кристаллитов L _c , Å
0,10	2,7	0,36	6,1	2,61	1,81	21,2
0,15	3,8	0,25	7,4	2,44	1,85	29,5
0,20	4,1	0,19	8,2	2,32	1,98	31,2
0,40	4,8	0,16	9,4	2,12	2,06	35,2
0,60	4,7	0,16	9,5	2,10	2,05	34,9
0,80	4,6	0,14	10,2	2,10	2,01	31,8
1,00	4,6	0,13	15,3	1,85	1,98	31,6
1,25	4,5	0,13	17,5	1,87	1,94	30,4
1,50	4,4	0,12	18,9	1,72	1,91	30,4
1,75	4,4	0,12	19,3	1,69	1,89	30,6
2,00	4,4	0,11	20,7	1,63	1,88	31,2
2,25	4,3	0,10	20,9	1,56	1,90	33,5
2,50	4,1	0,11	21,4	1,55	1,90	31,7

Данные таблицы 30 указывают на то, что с ростом давления проведения коксования также, как и в случае ТГКК, наблюдаются увеличение содержания летучих веществ, снижение зольности. При давлении 0,40 МПа был получен кокс с микроструктурой 4,8 баллов. В таблице 31 представлены преобладающие структурные составляющие и их распределение кокса, полученного при 0,40 МПа.

Таблица 31 – Преобладающие структурные составляющие кокса, полученного из гудрона при 0,40 МПа



Распределение структурных составляющих кокса, полученного из гудрона при 0,4 МПа представлено на рисунке 19.

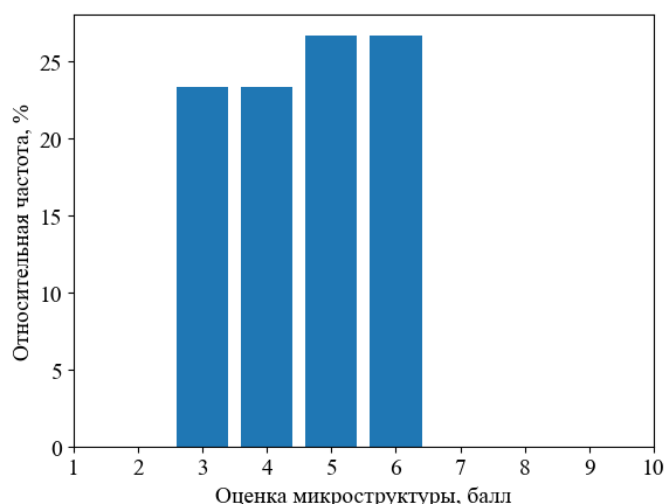


Рисунок 19 – Распределение структурных составляющих кокса, полученного из гудрона при 0,4 МПа

Полученный при 0,40 МПа кокс из гудрона обладает относительно невысокой однородностью микроструктуры. Преобладающие структурные составляющие – 5 и 6 баллов имеет относительную частоту 27%, что подтверждает целесообразность замедленного коксования данного вида сырья именно при 0,40 МПа.

При дальнейшем увеличении давления коксования с 0,40 до 2,50 МПа наблюдается снижение бальности кокса, предположительно, также, как и в случае ТГКК, в результате нарушения координации выходящего парогазового потока в процессе коксообразования.

График зависимости микроструктуры кокса (балл), полученного из гудрона, от давления коксования (МПа) представлен на рисунке 20.

Зависимость микроструктуры кокса (балл) из гудрона от давления (МПа) имеет следующий вид: $y = a + b \cdot r^x + c \cdot x$, где $a = 6,2751$; $b = -3,2852$; $c = -0,8059$; $r = 0,0063$.

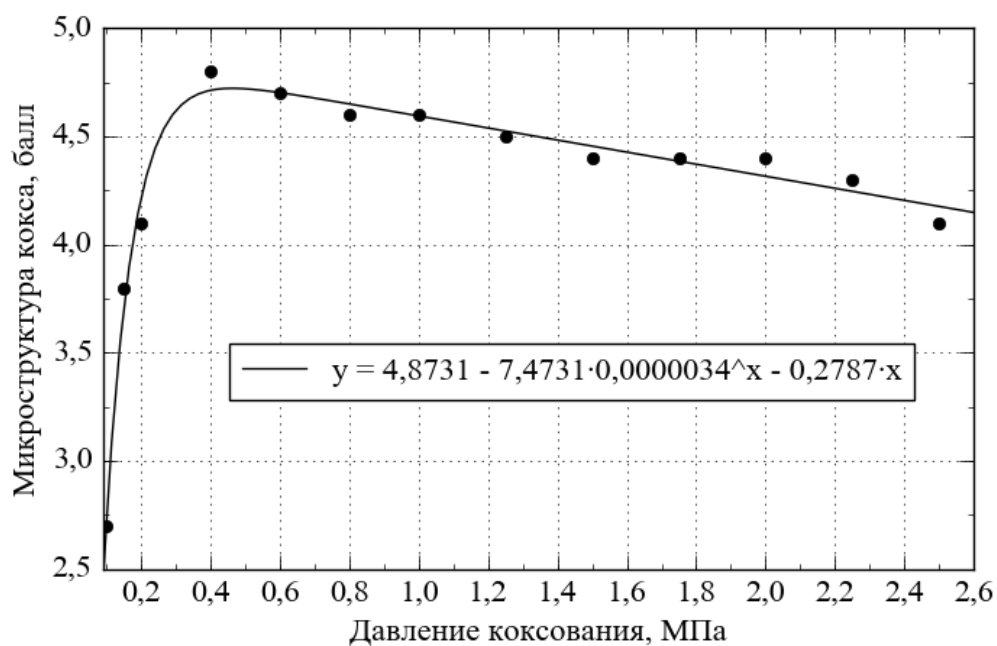


Рисунок 20 – График зависимости микроструктуры кокса, полученного из гудрона, от давления коксования

Значения статистических критериев для зависимости микроструктуры кокса от давления коксования для гудрона приведены в таблице 32.

Таблица 32 – Значения статистических критериев для зависимости микроструктуры кокса от давления коксования для гудрона

Дисперсия среднего, S_{cp}	Остаточная дисперсия, S_R	Коэффициент детерминации, R^2	Критерий Фишера, F	Табличное значение критерия Фишера $F_{табл.}$	Выполнение условия адекватности
0,29	0,006	0,98	49,6	4,84	Выполняется

В таблице 33 представлены физико-химические характеристики дистиллятов коксования гудрона. С увеличением давления наблюдается выраженное перераспределение содержания серы в продуктах коксования, так содержание серы в дистилляте и коксе снижается с 1,72% до 0,67% и с 2,61 до 1,55% соответственно. Такое резкое снижение количества серы в дистиллятах может говорить о преобладании серосодержащих соединений гудрона в тяжелых

газойлевых фракциях, которые по мере увеличения давления все больше переходят в газ.

Таблица 33 – Физико-химические характеристики дистиллятов коксования гудрона

Давление, МПа	Плотность при 20°C, г/см ³	Содержание серы, %
0,10	0,8899	1,723
0,15	0,8610	1,534
0,20	0,8194	1,218
0,40	0,8084	1,039
0,60	0,7956	0,985
0,80	0,7693	0,712
1,00	0,7540	0,690
1,25	0,7523	0,688
1,50	0,7456	0,682
1,75	0,7448	0,679
2,00	0,7425	0,676
2,25	0,7413	0,672
2,50	0,7401	0,670

На рисунке 21 представлены кривые дистилляции коксовых дистиллятов гудрона. С увеличением давления коксования дистилляты подвергаются значительному облегчению, о чем свидетельствуют данные фракционного состава и плотности. Дистиллят, полученный в результате коксования гудрона при 2,50 МПа, представляет собой бензиновую фракцию (н.к. – 44°C, к.к. – 152°C). Наибольший выход керосиновой фракции наблюдается у дистиллята коксования при 0,40 МПа – 33,5%. Наибольший выход дизельной фракции наблюдается у дистиллята коксования при 0,20 МПа – 32,8%. Самый высокий выход тяжелой газойлевой фракции (350+, °C) наблюдается у дистиллята коксования при 0,10 МПа – 65,6%. Следует отметить, что дистилляты коксования, полученные при

давлении коксования от 0,80 МПа не содержат дизельные и керосиновые фракции. Также при увеличении давления до 0,15 МПа в дистилляте уже образуются бензиновые фракции, что указывает на большую склонность к крекингу исходного сырья относительно ТГКК.

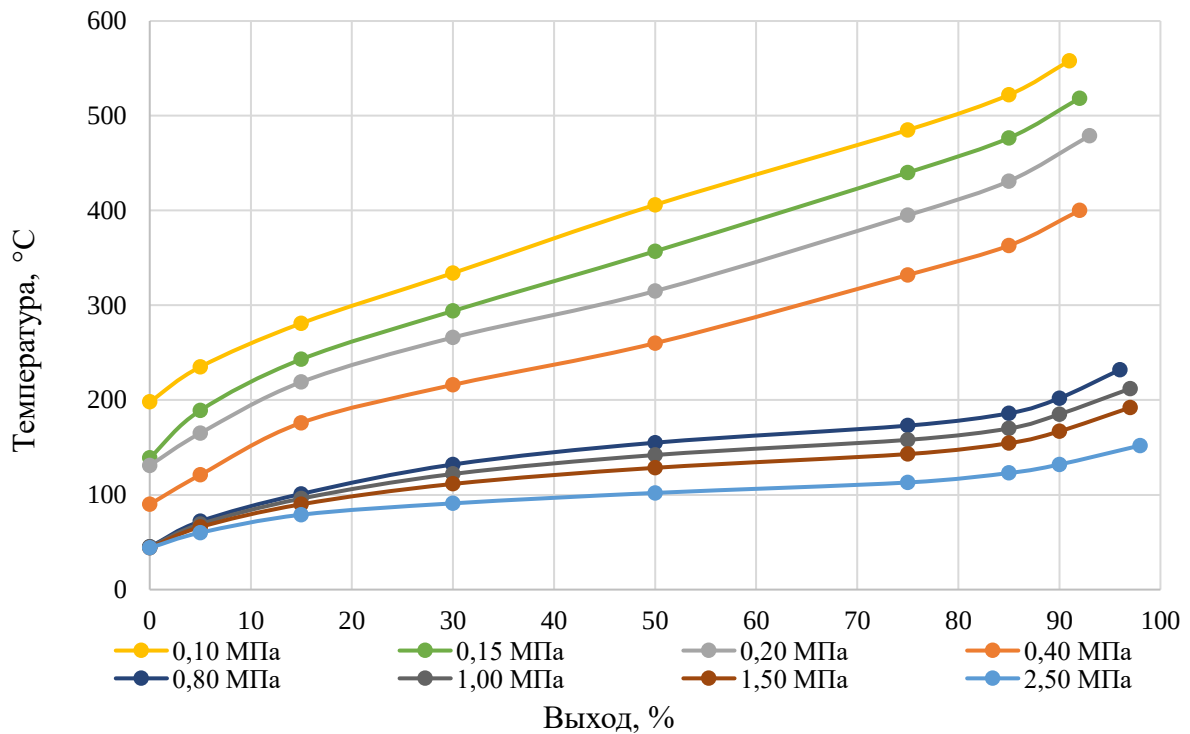


Рисунок 21 – Кривые дистилляции коксовых дистиллятов гудрона

Следующим этапом было проведение коксование гудрона с порционным отбором дистиллята коксования с ростом температуры по второй методике.

Изменение группового состава дистиллята коксования гудрона, полученного при давлении 0,4 МПа в процессе коксования с ростом температуры, приведено в таблице 34. Значительное содержание алкилбензолов при температуре 360°C (12,4%) указывает на то, что начальные стадии термолиза исследуемого сырья характеризуются реакциями крекинга и деалкилирования. Существенный прирост содержания полицикломатических веществ при температурах (380-410)°C свидетельствует о том, что при этой температуре начинают происходить реакции дегидрирования и конденсации.

Таблица 34 – Изменение группового состава дистиллята коксования гудрона, полученного при давлении 0,4 МПа в процессе коксования с ростом температуры коксования

Класс углеводородов	Температура отбора дистиллята в процессе коксования, °С			
	360	380	410	460
Алкилбензолы	12,4	6,8	5,5	0,0
Алкилнафталины	16,2	23,2	17,2	0,0
Алкилантрацены и алкилфенантрены	6,8	16,7	19,3	12,3
Алкилфлуорены	2,2	1,5	2,8	3,4
Алкилинданы	3,1	2,2	4,5	0,2
Бифенилы	12,7	4,5	5,8	2,1
Парафино-нафтеновые	13,8	16,7	18,9	23,2
Олефины	12,9	13,5	14,2	14,6
Полициклоароматические	2,1	3,5	9,5	32,2

Постоянное увеличение содержания парафино-нафтеновых и олефиновых соединений с ростом температуры указывает на протекание реакций крекинга углеводородов в течение всего процесса коксования. Следует отметить, что характер изменения содержания алкилфлуоренов, алкилинданов и бифенилов не постоянен, что может быть связано как с их наработкой в результате протекающих реакций, так и с их вовлечением в процессы крекинга и конденсации в ходе коксования. Предположительно, наличие алкилбензолов и алкилнафталинов при температуре отбора 410°С объясняется рекомбинацией радикалов, образующихся в результате термического разложения нефтяного сырья. Причем стадия дегидроконденсации, по-видимому, преимущественно проходит на завершающих стадиях термического разложения при температурах (450-460)°С.

3.4 Коксование тяжелой смолы пиролиза

Физико-химические характеристики тяжелой смолы пиролиза представлены в таблице 35.

Таблица 35 – Физико-химические характеристики тяжелой смолы пиролиза

Показатель качества	ТСП
Плотность при 20 °С , г/см ³	1,0364
Коксуемость, %	10,2
Содержание серы, %	0,0591
Фракционный состав	
н.к.	172
5%	180
50%	283
к.к.	479
Групповой состав, %	
парафино-нафтеновые	4,3
ароматические углеводороды	56,4
в т.ч. легкие	4,5
средние	32,1
тяжелые	19,8
смолы	27,7
в т.ч. I	13,7
II	14,0
асфальтены	11,6
Индекс корреляции	137

Тяжелая смола пиролиза отличается преимущественным содержанием средних ароматических углеводородов (32,1%), смол и асфальтенов, имеет относительно большую плотность (1,0364 г/см³) и низкое содержание серы

(0,0591%), что позволяет её рассматривать как сырьевой источник игольчатого кокса. В таблице 36 представлен групповой химический состав ТСП.

Таблица 36 – Групповой химический состав ТСП

Класс соединений/соединение	Содержание, %
Алкилбензолы	3,2
Нафталин	50,6
Алкилнафталины	13,2
Аценафтен	0,6
Бифенилы	4,9
Инден	6,5
Алкилинданы и алкилиндены	4,3
Алкилантрацены и алкилфенантрены	7,3
Флуорен	2,7
Алкилфлуорены	1,2
Пирен	0,6
Алкилпирены	0,7
Феналены	1,9
Флуорантены	1,0
Не идентифицированные	0,9
Итого	99,1

Полученные данные указывают на преобладание в определяемой части ТСП содержания нафталина. Общий углеводородный состав ТСП в целом согласуется с литературными данными [118, 119].

Материальный баланс коксования ТСП при давлении 0,10–2,50 МПа представлен в таблице 37.

Таблица 37 – Материальный баланс коксования ТСП

Давление, МПа	Выходы продуктов коксования, %		
	Дистиллят	Кокс	Газ
0,10	69,9	17,2	12,9
0,15	67,4	21,4	11,2
0,20	65,2	25,8	9,0
0,40	62,7	31,0	6,3
0,60	61,1	34,3	4,6
0,80	60,4	36,7	2,9
1,00	58,4	39,4	2,2
1,25	53,2	44,7	2,1
1,50	51,9	46,3	1,8
1,75	51,4	46,9	1,7
2,00	49,4	49,2	1,4
2,25	48,3	50,4	1,3
2,50	48,0	51,0	1,0

С увеличением давления от 0,1 до 2,5 МПа выход кокса возрастает с 17,2 до 51,0%, выход газа снижается с 12,9 до 1,0%, выход дистиллята также снижается с 69,9 до 48,0%. Установленное снижение выхода газа коксования с ростом давления может быть связано с образованием значительного количества олефинов и радикалов из них, которые могут взаимодействовать с ненасыщенными соединениями, образующимися в результате коксования [120].

График зависимости выхода кокса из ТСП от давления коксования представлен на рисунке 22. Зависимость выхода кокса (%) из ТСП от давления коксования (МПа) описывается следующим уравнением: $y = a \cdot b^{1/x} \cdot x^c$, где $a = 41,6184$; $b = 0,9729$; $c = 0,2499$. Значения статистических критериев для зависимости выхода кокса от давления коксования для ТСП представлены в таблице 38.

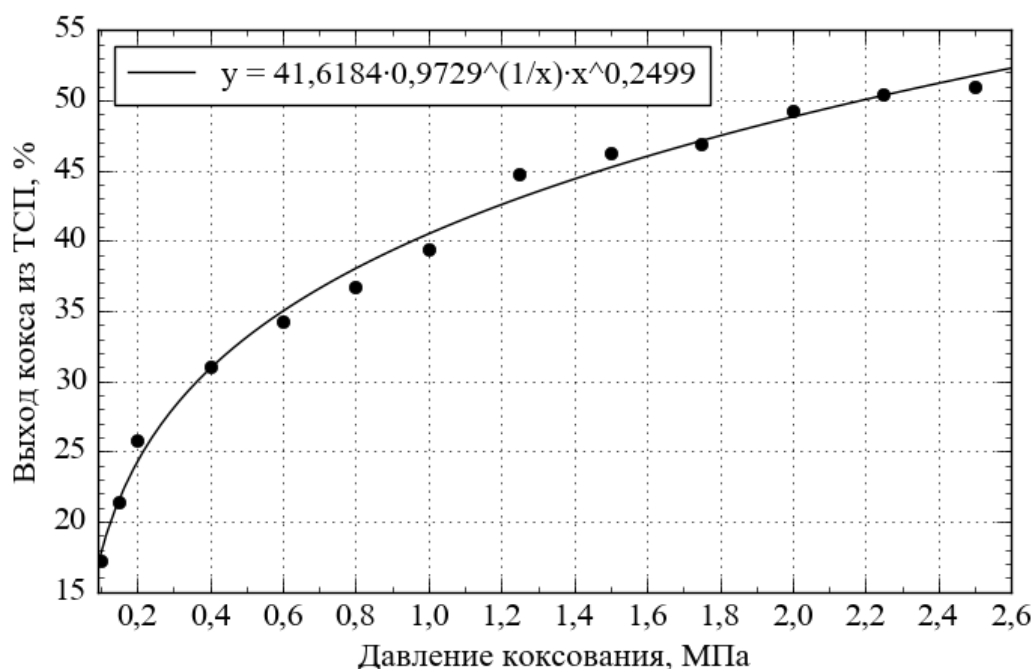


Рисунок 22 – График зависимости выхода кокса из ТСП от давления коксования

Таблица 38 – Значения статистических критериев для зависимости выхода кокса от давления коксования для тяжелой смолы пиролиза

Дисперсия среднего, $S_{\text{ср}}$	Остаточная дисперсия, S_R	Коэффициент детерминации, R^2	Критерий Фишера, F	Табличное значение критерия Фишера $F_{\text{табл.}}$	Выполнение условия адекватности
127,6	1,04	0,993	122,7	4,84	Выполняется

Показатели качества коксов из ТСП, полученных при давлениях 0,1-2,5 МПа приведены в таблице 39.

Как следует из таблицы 38, наилучшая микроструктура кокса из ТСП (5,8 баллов) достигается при давлении коксования 0,8 МПа. Кроме того, при рабочем давлении установки замедленного коксования (0,38-0,42 МПа) из ТСП получается кокс с оценкой микроструктуры – 5,4 балла и другими показателями качества, соответствующими ГОСТ 22898, что позволяет рассматривать ТСП как альтернативный сырьевой источник игольчатого кокса.

Таблица 39 – Физико-химические характеристики коксов, полученных из ТСП

Давление, МПа	Микроструктура кокса, балл	Зольность, %	Выход летучих веществ, %	Содержание серы, %	Действительная плотность, г/см ³	Высота кристаллитов L _c , Å
0,10	4,2	0,010	3,8	0,12	1,79	24,3
0,15	4,6	0,008	4,2	0,11	1,88	27,5
0,20	5,0	0,007	4,7	0,10	1,97	33,2
0,40	5,4	0,006	5,1	0,09	2,10	41,4
0,60	5,6	0,006	5,3	0,09	2,10	41,6
0,80	5,8	0,005	5,6	0,08	2,12	42,5
1,00	5,5	0,004	6,3	0,08	2,09	39,7
1,25	5,3	0,004	7,2	0,08	2,05	37,5
1,50	4,9	0,004	8,9	0,08	1,98	31,2
1,75	4,7	0,004	12,1	0,08	1,93	28,2
2,00	4,6	0,004	13,5	0,07	1,89	26,9
2,25	4,5	0,003	14,7	0,06	1,87	25,8
2,50	4,4	0,003	15,6	0,06	1,84	25,4

График зависимости микроструктуры кокса из ТСП от давления коксования представлен на рисунке 23. Зависимость микроструктуры кокса из ТСП от давления коксования описывается следующим уравнением: $y = a + b \cdot r^x + c \cdot x$, где $a = 6,2751$; $b = -3,2852$; $c = -0,8059$; $r = 0,0063$. Значения статистических критериев для зависимости микроструктуры кокса из ТСП от давления коксования приведены в таблице 40.

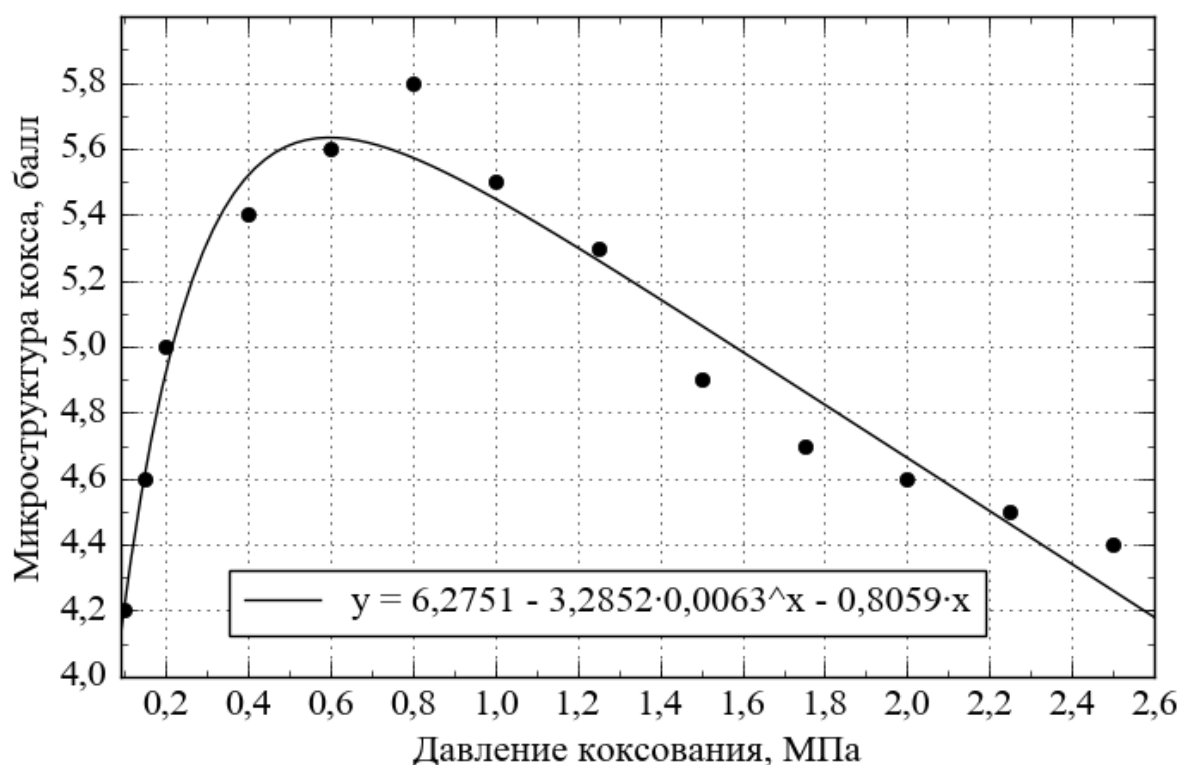


Рисунок 23 – График зависимости микроструктуры кокса из ТСП от давления коксования

Таблица 40 – Значения статистических критериев для зависимости микроструктуры кокса из ТСП от давления коксования

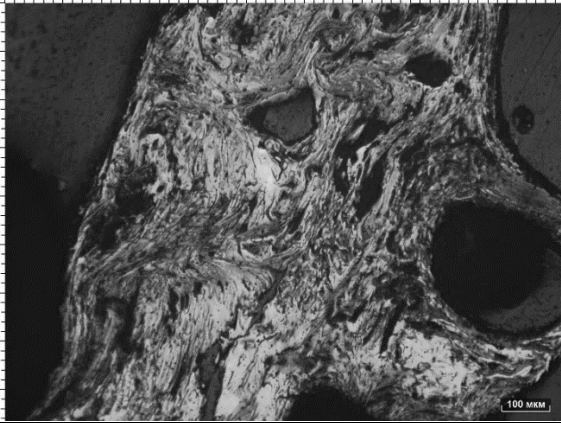
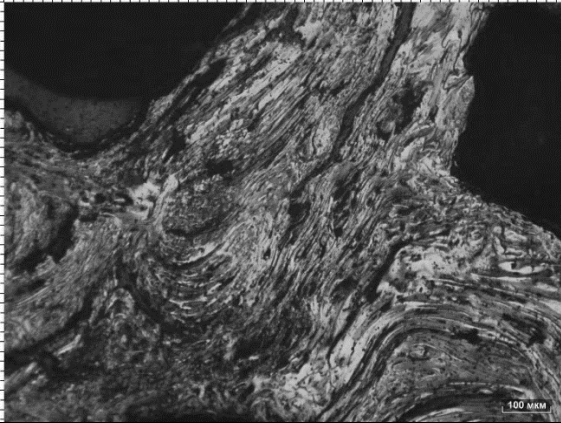
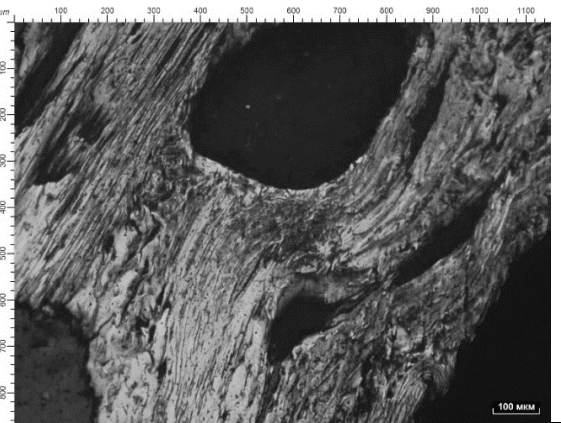
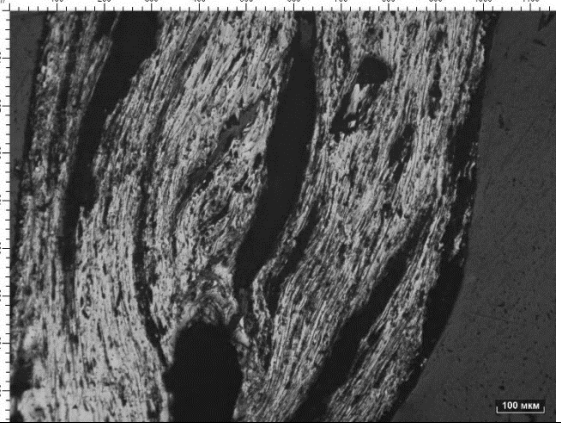
Дисперсия среднего, S_{cp}	Остаточная дисперсия, S_R	Коэффициент детерминации, R^2	Критерий Фишера, F	Табличное значение критерия Фишера $F^{табл.}$	Выполнение условия адекватности
0,34	0,017	0,95	15,44	4,84	Выполняется

Установлено, что зависимость микроструктуры кокса, полученного из ТСП, от давления коксования имеет экстремальный характер с максимальной бальностью 5,8 баллов при 0,8 МПа, что соответствует игольчатой микроструктуре кокса. По-видимому, формированию такой структуры способствует наличие гибридных соединений в исходной ТСП и их формирование в процессе коксования.

В таблице 41 приведены преобладающие структурные составляющие микроструктуры кокса из ТСП, полученного при 0,80 МПа. В данном образце

кокса обнаружены структурные составляющие мелкоигольчатой и среднеигольчатой микроструктуры.

Таблица 41 – Преобладающие структурные составляющие микроструктуры кокса из ТСП, полученного при 0,80 МПа

	
крупноволокнистая (лепестковая) без какой-либо ориентации структурных элементов, размер волокна 35-70 мкм 5 баллов	мелкоигольчатая, наличие групп ориентированных волокон (70-200 мкм), в поле зрения расположенных хаотически 6 баллов
	
среднеигольчатая структура, наличие групп ориентированных волокон (200-400 мкм) 7 баллов	среднеигольчатая структура с большим размером волокон (400-600 мкм) 8 баллов

Изменение параметров коксования, включая расход газов коксования ТСП при давлении 0,4 МПа, представлен на рисунке 24.

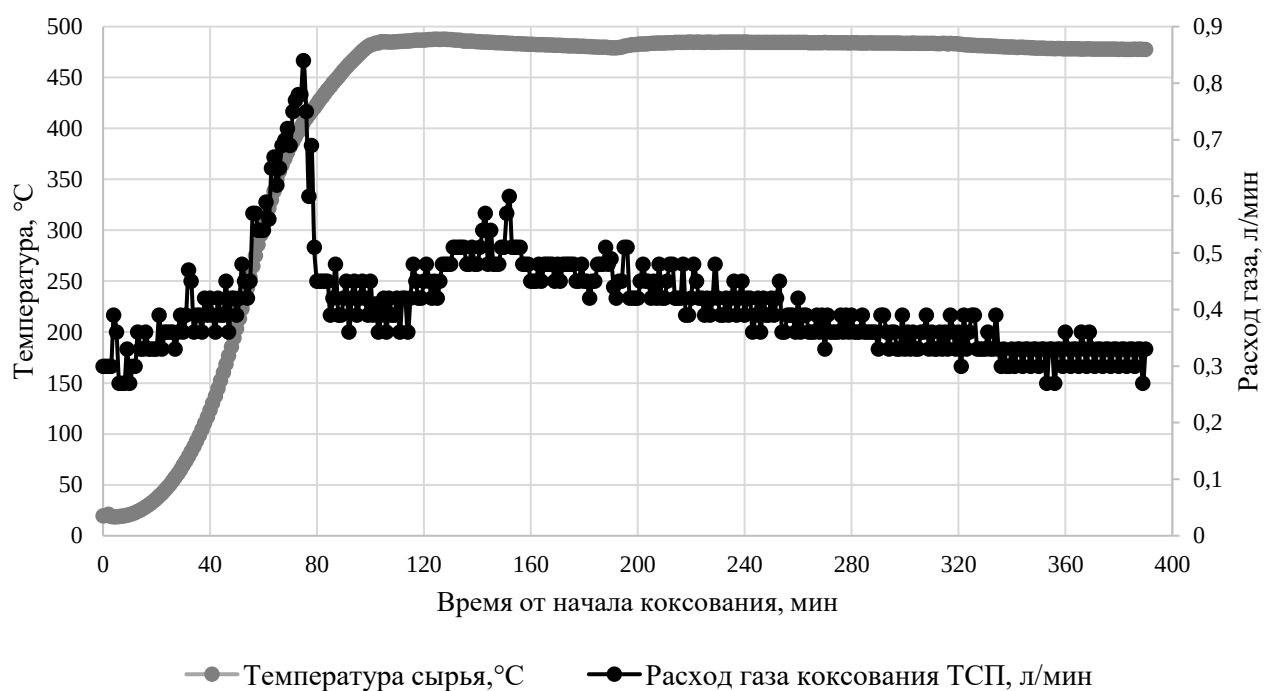


Рисунок 24 – Изменение параметров в ходе коксования ТСП при 0,4 МПа

Максимальный расход газовой выделения достигается в диапазоне температур (390–405)°C, что может свидетельствовать об интенсификации реакций крекинга при данной температуре.

Состав газов коксования ТСП приведен в таблице 42.

Таблица 42 – Состав газов коксования ТСП

Компонент газа	Давление коксования, МПа											
	0,10	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	2,25	2,50
Метан	46,9	47,1	46,5	45,5	43,8	44,2	43,2	39,5	38,7	36,9	36,1	35,7
Этилен	7,5	7,3	6,1	5,8	5,4	4,4	3,8	3,6	3,2	3,1	2,9	2,5
Этан	21,2	22,4	22,7	22,9	23,1	23,5	23,7	23,8	24,1	24,5	25,7	26,5
Пропилен	7,7	7,6	7,3	6,8	6,6	5,8	5,5	4,9	4,5	4,6	3,9	3,8
Пропан	10,9	10,5	10,6	10,4	10,3	10,1	9,8	10,1	9,5	10,3	10,1	9,9
и-Бутан	0,4	0,4	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,6	0,6
н-Бутан	1,9	1,6	1,5	1,4	2,8	5,4	5,8	6,2	6,5	6,7	6,5	6,6
и-Пентан	1,7	1,2	0,5	0,5	0,8	1,1	1,9	4,8	4,2	4,2	4,6	4,5
н-Пентан	1,2	1,3	3,6	5,5	5,9	4,1	4,9	5,6	7,8	8,1	8,5	8,7
Водород	0,6	0,6	0,7	0,7	0,9	0,9	0,9	1,0	1,1	1,1	1,1	1,2

Дальнейшее ухудшение микроструктуры кокса при увеличении давления выше 0,8 МПа, по-видимому, может быть связано с интенсификацией процесса образования радикальных структур, что затрудняет формирование благоприятных условий получения направленной структуры кокса. Увеличение газовыделения обусловлено образованием значительного количества олефинов в газовой фазе, которые при повышении давления вступают в реакции конденсации и полимеризации, что не приводит к получению направленной структуры кокса.

Групповой состав дистиллята коксования ТСП, полученного при давлении 0,4 МПа, по второй методике в процессе коксования с ростом температуры, приведен в таблице 43. На ранней стадии коксования наблюдается значительное количество алкилбензолов C_9-C_{10} , (преимущественно алкенилбензолов), что может быть объяснено испарением данных веществ. Заключительная стадия коксования характеризуется их отсутствием, что может быть связано с их удалением при более низких температурах и преобладанием процессов конденсации на стадии формирования матрицы кокса.

Таблица 43 – Изменение группового состава дистиллятов коксования ТСП, полученных при давлении 0,4 МПа в процессе коксования с ростом температуры

Наименование класса углеводородов	Температура отбора дистиллята в процессе коксования, °С			
	210	350	405	445
Алкилбензолы	12,0	9,2	8,6	7,9
Нафталин	49,4	0,0	0,0	0,0
Алкилнафталины	4,9	18,9	2,6	5,6
Инден	25,9	0,0	0,0	0,0
Алкилантрацены и алкилфенантрены	0,0	26,5	42,0	22,8
Алкилфлуорены	2,7	3,1	4,6	12,2
Бифенилы	0,0	18,2	12,5	8,9
Полициклоароматические углеводороды	0,0	0,9	1,8	5,5
Гибридные структуры	3,5	4,5	18,4	5,4

Незначительное содержание в дистилляте коксования ТСП полициклоароматических соединений позволяет сделать вывод о том, что все они участвуют в реакциях крекинга и дегидроконденсации и переходят в кокс.

При давлении выше 0,8 МПа содержание олефинов в газе снижается, олефины задерживаются в коксующейся массе, где, по-видимому, подвергаются частичной полимеризации.

Глава 4. Разработка многофакторной модели зависимости выхода кокса от свойств сырья и давления коксования

Экспериментальные данные для исследования зависимости микроструктуры и выхода игольчатого кокса от свойств сырья различного состава и режимов коксования получены в ходе серии из 59 опытов, проведенных на лабораторной установке коксования различного нефтяного сырья – ТГКК, гудрона, ТСП, других газойлей вторичных процессов нефтепереработки. Исходные данные для исследования зависимости микроструктуры кокса от свойств сырья и давления коксования представлены в таблице 44.

Таблица 44 – Исходные данные для исследования зависимости микроструктуры кокса от свойств сырья и давления коксования

Плотность, г/см ³	Содержание фракции 350+, %	Содержание асфальтенов, %	Давление коксования, МПа	Выход кокса, %	Микроструктура, балл
x_1	x_2	x_3	x_3	y_1	Y_2
0,9902	92	7,6	0,10	14,0	2,7
0,9902	92	7,6	0,15	17,4	3,8
0,9902	92	7,6	0,20	20,3	4,1
0,9902	92	7,6	0,40	26,9	4,8
0,9902	92	7,6	0,60	29,1	4,7
0,9902	92	7,6	0,80	30,9	4,6
0,9902	92	7,6	1,00	36,3	4,6
0,9902	92	7,6	1,25	39,2	4,5
0,9902	92	7,6	1,50	40,3	4,4
0,9902	92	7,6	1,75	42,8	4,4
0,9902	92	7,6	2,00	45,1	4,4

Продолжение таблицы 44.

0,9902	92	7,6	2,25	47,3	4,3
0,9902	92	7,6	2,50	49,7	4,1
1,053	64	0,05	0,10	9,1	3,8
1,053	64	0,05	0,15	19,2	4,2
1,053	64	0,05	0,20	23,1	4,5
1,053	64	0,05	0,40	32,8	5,2
1,053	64	0,05	0,60	34,7	5,2
1,053	64	0,05	0,80	36,2	5,3
1,053	64	0,05	1,00	40,2	5,4
1,053	64	0,05	1,25	41,9	5,4
1,053	64	0,05	1,50	42,6	5,5
1,053	64	0,05	1,75	43,4	5,1
1,053	64	0,05	2,00	43,9	4,9
1,053	64	0,05	2,25	44,2	4,8
1,053	64	0,05	2,50	44,8	4,6
1,0482	28	13	0,40	13,0	3,8
1,0237	16	7,8	0,40	15,8	4,5
1,0717	72	1,96	0,20	32,1	6,1
1,0721	82	3,7	0,20	35,8	5,7
1,0613	88	1,83	0,20	29,7	4,6
1,0577	84	1,9	0,20	28,5	5,2
1,067	27	11,6	0,10	17,2	4,2
1,067	27	11,6	0,15	21,4	4,6
1,067	27	11,6	0,20	25,8	5,0

Продолжение таблицы 44.

1,067	27	11,6	0,40	31,0	5,4
1,067	27	11,6	0,60	34,3	5,6
1,067	27	11,6	0,80	36,7	5,8
1,067	27	11,6	1,00	39,4	5,5
1,067	27	11,6	1,25	44,7	5,3
1,067	27	11,6	1,50	46,3	4,9
1,067	27	11,6	1,75	46,9	4,7
1,067	27	11,6	2,00	49,2	4,6
1,067	27	11,6	2,25	50,4	4,5
1,067	27	11,6	2,50	51,0	4,4
1,034	95	1,65	0,20	47,1	5,7
1,0384	91	0,85	0,20	43,7	5,9
1,0426	90	0,53	0,20	34,8	5,8
1,044	86	0,21	0,20	21,5	5,5
0,984	24,9	0,53	0,20	6	4,8
0,9861	24,3	0,75	0,20	8,7	4,3
0,9946	20,1	0,95	0,20	5	4,4
0,9876	14,5	0,71	0,20	6,6	3,1
0,9923	19,1	0,92	0,20	10,5	4
1,0015	14,6	1,17	0,20	11,5	3
1,0128	19,6	1,77	0,20	6,6	3,2
1,0516	15,4	9,59	0,20	7	3,3
1,0124	7,7	2,11	0,20	12,7	4,7
1,0598	47,4	5,48	0,20	9,7	4,1

Для повышения эффективности исследования зависимости выхода и микроструктуры кокса от условий коксования и свойств углеводородного сырья с использованием пакета статистического анализа DataFit проведена обработка экспериментальных данных и выполнен структурно-параметрический синтез регрессионных полиномиальных моделей.

Формализованное описание процесса замедленного коксования как объекта исследования может быть представлено в виде совокупности векторов:

$X = \{\rho, X_{350}, X_a, S\}$ – вектор входных параметров, где ρ – плотность, г/см³; X_{350} – содержание фракции 350+, %; X_a – содержание асфальтенов, %; S – тип сырья (гудрон, тяжелый газойль каталитического крекинга, смола пиролиза).

$U = \{P\}$ – вектор варьируемых параметров, где P – давление коксования, МПа.

$Y = \{X_c, B\}$ – вектор выходных параметров, где X_c – выход, %; B – микроструктура кокса, балл.

С учетом предложенного формализованного описания задачу структурно-параметрического синтеза регрессионных эмпирических моделей для исследования влияния условий коксования и свойств сырья на выход и микроструктуру кокса можно сформулировать следующим образом: на основе анализа экспериментальных данных $X, U, Y^{pred} = F(X, U, A)$ провести структурно-параметрический синтез регрессионных моделей A для исследования зависимости выхода и микроструктуры нефтяного кокса Y^{pred} от условий коксования U и свойств сырья X .

Для предварительной проверки гипотезы о принадлежности выборки экспериментальных данных к нормальному закону распределения использован метод Шапиро-Уилка. Для выборки данных по исследованию выхода кокса $X_c = f(\rho, X_{350}, X_a, S, P)$ уровень значимости равен 0,56; для микроструктуры $B = f(\rho, X_{350}, X_a, S, P) - 0,12$. Поскольку полученные значения уровней значимости больше предельного значения 0,05, то сделан вывод о нормальном законе распределения экспериментальных данных. Статистические характеристики экспериментальных данных приведены в таблице 45.

Таблица 45 – Статистические характеристики экспериментальных данных

Параметр	Параметры сырья			Давление коксования, МПа	Выход кокса, %	Микроструктура кокса, балл
	Плотность, г/см ³	Содержание фракции 350+, %	Содержание асфальтенов, %			
	x_1	x_2	x_3		y_1	y_2
Минимальное значение	0,984	7,7	0,05	0,1	5	2,7
Максимальное значение	1,072	95	13	2,5	49,7	6,1
Среднее значение	1,034	54,1	4,33	1,35	25,6	4,4

По результатам обработки экспериментальных данных получены следующие регрессионные полиномиальные модели:

уравнение математической модели для исследования зависимости выхода кокса от свойств сырья и давления коксования (8):

$$y = a_0 + a_1 \cdot x_3 + a_2 \cdot x_4 + a_3 \cdot x_1 \cdot x_3 + a_4 \cdot x_1^2 + a_5 \cdot x_2^2 + a_6 \cdot x_4^2; \quad (8)$$

уравнение математической модели для исследования зависимости микроструктуры кокса от свойств сырья и давления коксования (9):

$$y = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_3 \cdot x_3 + a_4 \cdot x_4 + a_5 \cdot x_1 \cdot x_2 + a_6 \cdot x_1 \cdot x_3 + a_7 \cdot x_1 \cdot x_4 + a_8 \cdot x_2 \cdot x_4 + a_9 \cdot x_3 \cdot x_4 + a_{10} \cdot x_1^2 + a_{11} \cdot x_2^2 + a_{12} \cdot x_3^2 + a_{13} \cdot x_4^2 \quad (9)$$

Значения эмпирических коэффициентов приведены в таблице 46.

Таблица 46 – Значения эмпирических коэффициентов регрессии (1) и (2)

Коэффициент	Значение коэффициентов для уравнения (1)	Значение коэффициентов для уравнения (2)	Коэффициент	Значение коэффициента для уравнения (2)
a_0	27,694	479,17	a_7	-16,024
a_1	-45,455	-979,32	a_8	$-2,1361 \cdot 10^{-2}$
a_2	3,5588	0,3919	a_9	$-6,2901 \cdot 10^{-2}$
a_3	43,668	-5,0713	a_{10}	499,83
a_4	-25,723	18,428	a_{11}	$5,8451 \cdot 10^{-4}$
a_5	$3,5498 \cdot 10^{-3}$	-0,3769	a_{12}	$5,0871 \cdot 10^{-3}$
a_6	$-9,4433 \cdot 10^{-2}$	4,8165	a_{13}	$-6,6763 \cdot 10^{-3}$

Проверка адекватности и работоспособности математических моделей выполнена путем статистической обработки рассчитанных и измеренных (в ходе серии опытов) значений с помощью критерия Фишера $F = S_{AV}^2/S_R^2$, где S_{AV}^2 – дисперсия относительно среднего значения по экспериментальным данным, S_R^2 – остаточная дисперсия, характеризующая погрешности уравнений и погрешности экспериментов. Рассчитанные значения критерия Фишера F и коэффициента детерминации R^2 превосходят их табулированные значения, поэтому математические модели адекватны реальному объекту с доверительной вероятностью 0,95.

Значения статистических критериев для зависимости выхода и микроструктуры кокса от свойств сырья и давления коксования приведены в таблице 47.

Таблица 47 – Значения статистических критериев для зависимости выхода и микроструктуры кокса от свойств сырья и давления коксования

Вид зависимости	Дисперсия среднего S_{AV}^2	Остаточная дисперсия S_R^2	Коэффициент детерминации R^2	Критерий Фишера F	Табличное значение критерия Фишера $F_{\text{табл.}}$
Выход кокса $X_c = f(\rho, X_{350+}, X_a, S, P)$	191,81	25,882	0,89	7,41	1,76
Микроструктура кокса $B = f(\rho, X_{350+}, X_a, S, P)$	0,624	0,283	0,76	2,2	1,857

Графические зависимости выхода и микроструктуры кокса от условий коксования и свойств углеводородного сырья приведены на рисунках 25-28 соответственно.

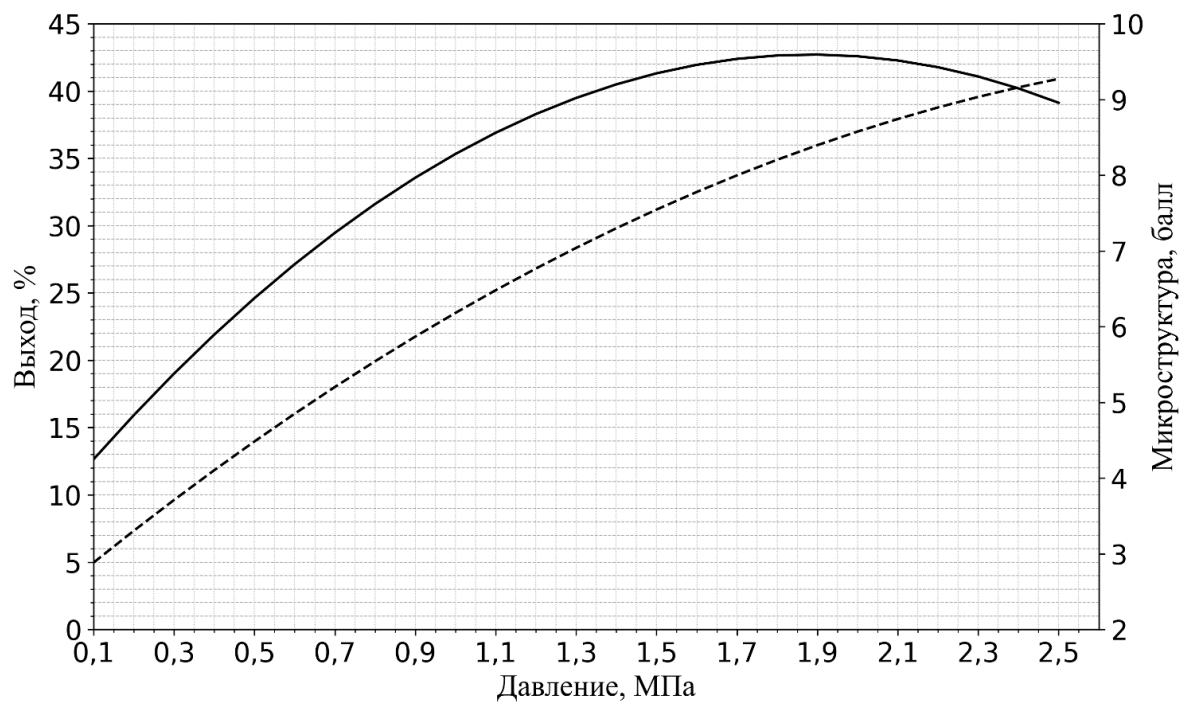


Рисунок 25 – График зависимости $X_c = f(P)$ и $B = f(P)$ при $\rho=1,0336$ г/см³, $X_{350+}=54$ %, $X_A=4,33$ %

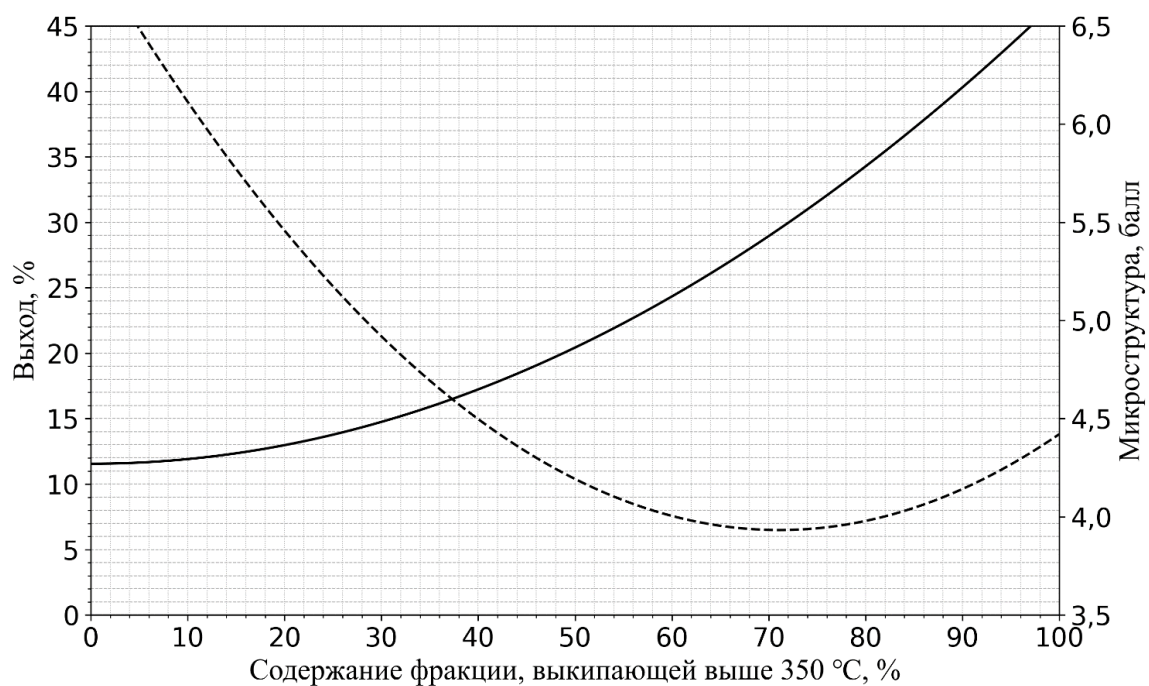


Рисунок 26 – График зависимости $X_c = f(X_{350})$ и $B = f(X_{350+})$ при $\rho=1,0336 \text{ г/см}^3$, $X_A=4,33 \text{ %}$, $P=0,4 \text{ МПа}$

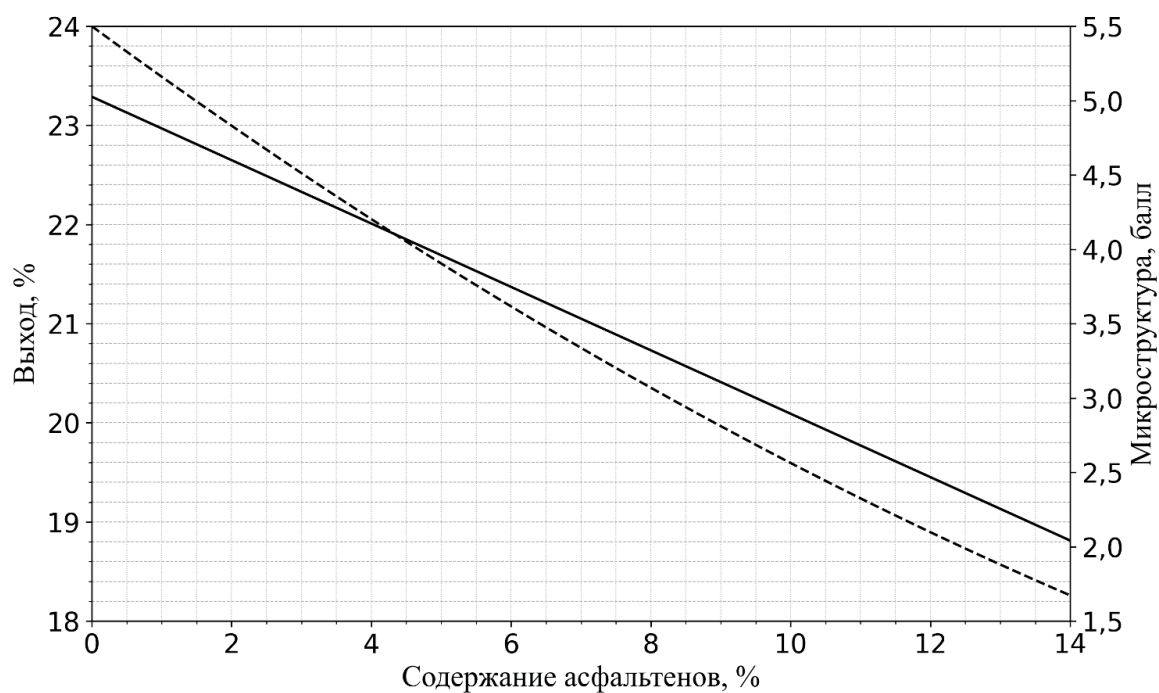


Рисунок 27 – График зависимости $X_c = f(X_A)$ и $B = f(X_A)$ при $\rho=1,0336 \text{ г/см}^3$, $X_{350+}=54 \text{ %}$, $P=0,4 \text{ МПа}$

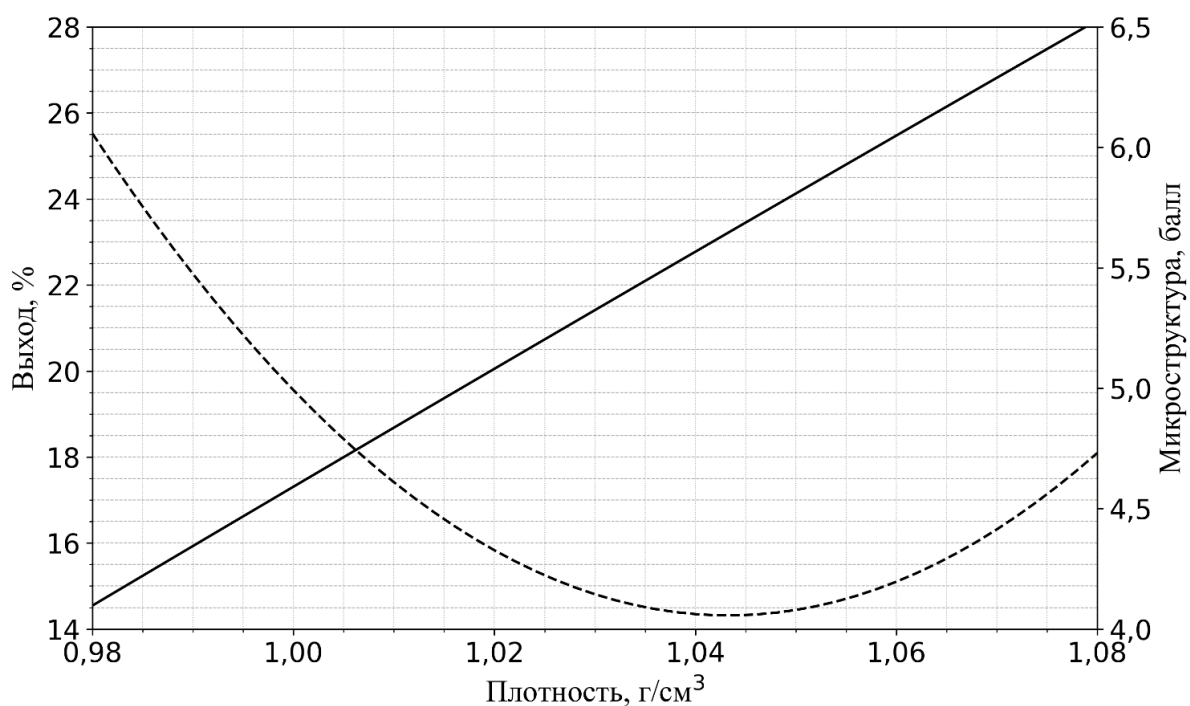


Рисунок 28 – График зависимости $X_c = f(\rho)$ и $B = f(\rho)$ при $X_{350+}=54\%$, $X_A=4,33\%$, $P=0,4 \text{ МПа}$

Проведенное исследование показало, что на выход кокса наибольшее влияние оказывает давление коксования, а на микроструктуру кокса – содержание асфальтенов. Таким образом, на основании обработки экспериментальных данных разработана библиотека эмпирических математических моделей, позволяющая прогнозировать зависимости выхода и микроструктуры кокса от свойств сырья и давления коксования.

Заключение

1. Исследовано влияние давления коксования сырья на выход и качество кокса. Установлено, что зависимость микроструктуры кокса от давления коксования в диапазоне 0,1-2,5 МПа имеет экстремальный характер – для ТГКК максимум микроструктуры получен при 1,5 МПа – 5,5 баллов, для гудрона при 0,4 МПа – 4,8 балла, для ТСП при 0,80 МПа – 5,8 баллов. Игольчатый кокс получен из ТГКК и ТСП. Альтернативным сырьем игольчатого кокса является тяжелая смола пиролиза.

2. Выявлено изменение химического состава дистиллята коксования с ростом температуры в процессе коксования для ТГКК, гудрона и ТСП. В жидких продуктах коксования нефтяного сырья с ростом температуры наблюдается увеличение алкилнафталинов, алкилантраценов и алкилфенантронов. Показано, что вероятными основными коксообразующими компонентами являются гибридные и полициклоароматические соединения.

3. Определены выходы и микроструктура кокса при давлении 0,4 МПа из дистиллятов коксования ТГКК. Установлено, что выход кокса из дистиллятов коксования ТГКК, полученных при 0,1-1,0 МПа, варьируется от 7,2 до 24,2%, зависимость микроструктуры кокса от давления имеет экстремальный характер – 4,9 баллов при давлении коксования 0,8 МПа. Установленные данные указывают на целесообразность вовлечения в рециркуляцию газойля более широкого фракционного состава, чем на действующих установках замедленного коксования.

4. Разработана эмпирическая модель, описывающая зависимость выхода и качества кокса от свойств сырья и давления коксования. Показано, что на выход кокса наибольшее влияние оказывает давление коксования, а на микроструктуру кокса – содержание асфальтенов. На основании обработки экспериментальных данных создана библиотека эмпирических математических моделей, позволяющая прогнозировать зависимости выхода и микроструктуры кокса от свойств сырья и давления коксования.

Список литературы

1. Ахметов, М. М. Нефтяной кокс: получение, качество, прокаливание, области использования / М. М. Ахметов, Н. Н. Карпинская, Э. Г. Теляшев. – Уфа : Изд-во АО «ИНХП», 2018. – 584 с.
2. Углеродные материалы: учеб. пособие / Т. В. Комарова, С. В. Вержичинская. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – 192 с.
3. Нефтяной кокс для алюминиевой промышленности. Технология и свойства / В.П. Твердохлебов [и др.] // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2010. – Т. 3.– № 4.–С. 369–386.
4. Селезнев, А. Н. Углеродистое сырье для электродной промышленности / А. Н. Селезнев – М.: Профиздат, 2000. – 256 с.
5. Гимаев, Р. Н. Нефтяной кокс. / Р. Н. Гимаев, И. Р. Кузеев, Ю. М. Абызгильдин. – М.: Химия, 1992. – 80 с.
6. Аналитический отчет по рынку игольчатого нефтяного кокса [Электронный ресурс] / Федеральная антимонопольная служба : офиц. сайт. – Режим доступа: <https://fas.gov.ru/documents/575280> (дата обращения: 01.02.2024).
7. Рудко, В.А. Научно–техническое обоснование возможности организации производства игольчатого кокса в России / В. А. Рудко, Р. Р. Габдулхаков, И. Н. Пягай // Записки Горного института. – 2023. – Т. 263. – С. 795–809.
8. Mordor Intelligence: Анализ размера и доли рынка игольчатого кокса – тенденции роста и прогнозы (2024–2029 гг.). – URL: <https://www.mordorintelligence.com/ru/industry-reports/needle-coke-market> (дата обращения : 01.02.2024).
9. Хайрудинов, И. Р. Перспектива расширения сырьевой базы для получения игольчатого кокса / И. Р. Хайрудинов, А. А. Тихонов, М. М. Ахметов // Башкирский химический журнал. 2011.– Т.18. – №3. – С.103–111.
10. Перспективы производства игольчатого кокса в России / З. А. Абдулмежидова [и др.] // Перспективы развития ТЭК и современное состояние нефтегазового инженерного образования в России : материалы

Всероссийской научно–практической конференции – Грозный: Изд–во ИП «Бисултанова П.Ш.», 2018. – С. 226–235.

11. Проблема получения качественного кокса для производства графитированных электродов / В.Н. Фомина [и др.] // Электromеталлургия. – 2000. – № 4. – С. 15-17.
12. Бойцова, А. А. Импортозамещающие технологии для получения малосернистого кокса / А. А. Бойцова, Н. К. Кондрашева, В. В. Васильев//Обогащение полезных ископаемых. – 2016. – №1. – С.13-17.
13. Глаголева, О. Ф. Кокс нефтяной. Лекция 1. Области применения. Основные свойства / О.Ф. Глаголева // Мир нефтепродуктов. – 2009. - № 3. – С. 38-41.
14. Ахметов, М. М. Получение малосернистых коксов из сернистых нефтей / М.М. Ахметов. – Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2010. – 101 с.
15. Глаголева, О. Ф. Коксование нефтяных остатков. Принципы технологического расчёта установки замедленного коксования / О.Ф. Глаголева, Т.П. Клокова, О.И. Корба. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2009. – 65 с.
16. Глаголева, О. Ф. Состояние и развитие процесса коксования в мире и России / О.Ф. Глаголева // Экологический вестник России. - 2010. - №8.- С.2-10.
17. Солодова, Н.Л. Тенденции развития нефтепереработки в России /Н. Л. Солодова. Е.И. Черкасова // Вестник технологического университета. - 2016. - Т. 19. - №21. - С. 57-63.
18. Уткин, Ю. А. Об оценке качества нефтяных коксов, используемых в алюминиевой промышленности // Кокс и химия. – 2011. – № 6. – С. 23-29
19. Валявин, Г. Г. Место процесса замедленного коксования в схемах современных нефтеперерабатывающих заводов // Г.Г. Валявин, Е.А. Хухрин, К.Г. Валявин // Химия и технология топлив и масел. – 2007. – № 3. - С.15-18.

20. Колодин, Э.А. Производство обожженных анодов алюминиевых электролизеров / Э. А. Колодин, В. А. Свердлин, Р. В. Свобода. – М.: Металлургия, 1980. – 84 с.
21. Сюняев, З. И. Производство, обогащение и применение нефтяного кокса. / З. И. Сюняев. – М.: Химия., 1973. – 296 с.
22. Тиличев, М.Д. Химия крекинга / М. Д. Тиличев. М.: Гос. науч.-техн. изд. нефт. и горно-топливной лит., 1941. – 266 с.
23. Смидович, Е. В. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов. Технология переработки нефти и газа. – Ч.2. Изд. 3–е перераб. и доп. – М.: Химия, 1980. – 94 с.
24. Магарил, Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти / Р. З. Магарил. – М.: Химия. – 1985. – 280 с.
25. Химия нефти и газа: учеб. пособие для вузов / А. И. Богомолов [и др.]; под ред. В.А. Проскурякова, А. Е. Драбкина. – 3–е изд. – СПб: Химия, 1995. – 448 с.
26. Исследование термических превращений углеводородов тяжелой нефти нафтенового типа / Г.С. Певнева [и др.] // Тезисы докладов Международных конференций «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» и «Химия нефти и газа» в рамках Международного симпозиума «Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций» (г. Томск, 1–5 октября 2018 г.). – 2018. – С.583–584.
27. Влияние смол и асфальтенов на термические превращения углеводородов тяжелой нефти метанового типа / Г.С. Певнева [и др.] // Нефтехимия. – 2016. – Т.56, № 5. – С. 416–467.
28. Сюняев, З. И. Нефтяной углерод / З. И. Сюняев. – М.: Химия, 1980. – 272 с.
29. Гимаев, Р. Н. Пути получения высококачественного нефтяного кокса для графитированной продукции. / Р. Н. Гимаев [и др.] // Проблемы развития производства электродного кокса. Тр. БашНИИ НП. – Уфа, 1975. – № 13. – С. 87–98.

30. Гимаев, Р. Н. Кинетика образования углерода при термическом превращении нефтяного сырья в жидкой фазе. / Р. Н. Гимаев [и др.] // Химия твердого топлива. – 1980. – № 4. – С. 125–131.
31. Глаголева, О.Ф. Кокс нефтяной. Лекция 3. Сырье коксования / О.Ф. Глаголева // Мир нефтепродуктов. – 2009. – № 5. – С. 36–41.
32. Сюняев, З. И. Фазовые превращения и их влияние на процессы производства нефтяного углерода: Тем. Обзор. Сер. Переработка нефти. / З. И. Сюняев. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1977. – 88 с.
33. Магарил, Р. З. Образование углерода при термических превращениях индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов / Р. З. Магарил. – М.: Химия, 1973. – 144 с.
34. Магарил, Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти / Р.З. Магарил. – М.: Книжный дом «Университет», 2008. – 280 с.
35. Гимаев, Р. Н. О механизме образования коксов с волокнистой и изотропной структурами // Наука и технический прогресс в нефтехимии (тезисы докладов) –Уфа, 1974.– С. 100–110.
36. Красюков, А.Ф. Нефтяной кокс / А.Ф. Красюков. – М.: Химия, 1966. – 264 с.
37. Механизм образования кокса в жидкой фазе / Р. Н. Гимаев [и др.] // Химия и технология топлив и масел. — 1980. – №3. — С. 42–45.
38. Brooks, J.D. The formation of graphitizing carbons from the liquid phase / J.D. Brooks, G.H. Taylor // Carbon. – 1965. – № 2 (3). – PP. 185–193.
39. Современные представления о механизме формирования структуры графитирующихся коксов/ Б.Н. Смирнов [и др.] // Успехи химии. – 1976. – Выпуск 10. – Том XLV. – С.1731–1751.
40. Физико–химические закономерности термолиза сложных углеводородных систем. Эксперимент. Теория. Технология / под ред. проф. Доломатова М. Ю. – СПб.: Недра, 2017. – 352 с.
41. Пути получения высококачественного нефтяного кокса для графитированной продукции. / Р. Н. Гимаев [и др.]// Проблемы развития

- производства электродного кокса. Тр. БашНИИ НП. – Уфа, 1975. – № 13. – С. 87–98.
42. Кинетика образования углерода при термическом превращении нефтяного сырья в жидкой фазе. / Р. Н. Гимаев [и др.]// Химия твердого топлива. – 1980. – № 4. – С. 125–131.
 43. Guohua Wang «Molecular composition of Needle Coke Feedstocks and mesophase development during carbonization». – Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy. The Pennsylvania State University. – December, 2005. – 285 p.
 44. Ахметов, М. М. Коксование в необогреваемых камерах УЗК – оптимальная технология получения изотропных коксов/ М.М. Ахметов// Нефтепродукты. – 2018. – №3. – С.14–19.
 45. Сюняев, З. И. Фазовые превращения и их влияние на процессы производства нефтяного углерода: Тем. Обзор. Сер. Переработка нефти. / З. И. Сюняев. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1977. – 88 с.
 46. Сюняев, З. И. Влияние надмолекулярных структур на формирование нефтяного углерода. / З. И. Сюняев, Г. Д. Вергазова // Химия и технология топлив и масел. – 1980. – №3. – С. 45–48.
 47. Красногорская, Н. Н. Модель сложной структурной единицы в конденсированных средах. / Н. Н. Красногорская [и др.] // Химия и технология топлив и масел. — 1987. – № 5. – С. 35–36.
 48. Eser, S. Carbonaceous Mesophase Formation and Molecular Composition of Petroleum Feedstocks / Yoshimura, S., Chang, R.P.H. (eds) // Supercarbon. Springer Series in Materials Science. –1998. – Vol 33. – PP. 147-155.
 49. Mochida, I. Formation scheme of needle coke from FCC-decant oil/ I. Mochida// Carbon. – 1988. – Vol.26. – №1. – PP.49–55.
 50. Ахметов, М. М. К механизму формирования структуры игольчатых коксов / М.М. Ахметов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2015. – №4. – С.29–35.

51. Структура и текстура промышленных коксов: Сравнительный анализ/ С. А. Созинов [и др.]// Кокс и химия. – 2021. – №10. – С. 21–29.
52. Влияние углеродных добавок на термопревращение каменноугольного пека / Г.П. Хохлова [и др.]// Кокс и химия. – 2015. – № 7. – С. 41–47.
53. Получение пленок гексан-нерастворимых асфальтенов из каменноугольного пека / С. А. Созинов [и др.] // Кокс и химия. – 2018. – № 2. – С. 47–52.
54. Кузеев, И. Р. Структурирование в пековой фазе при получении нефтяного кокса. / И. Р. Кузеев. // Проблемы производства нефтяного кокса. Сб. науч. Тр. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, – 1987. – С. 59–68.
55. Кузеев, И. Р. Фрактальные структуры при карбонизации нефтяного сырья. / И. Р. Кузеев, И. З. Мухаметзянов, Ю. М. Абызгильдин. // Химия твердого топлива. – 1990 – №6 – С. 91–94.
56. Айюб, З. А. Исследование фракционного состава биодизельных топлив и их смесей / Айюб Зейн Алабдин, А. А. Ермак, А. И. Юсевич // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В, Промышленность. Прикладные науки. – 2020. – № 11. – С. 115-122.
57. Капустин, В. М. Физико–химические аспекты формирования нефтяного кокса (Обзор)/ В. М. Капустин, О. Ф. Глаголева // Нефтехимия, 2016, том 56, № 1, – С.3–12.
58. Выход продуктов при коксовании нефтяных остатков различного происхождения/ И.Е. Кузора [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. – №2. – С.20-22.
59. Анализ критичных показателей качества бензина замедленного коксования и выделенных из него узких фракций/ Н. В. Жаворонкова [и др.]//Нефть.Газ.Новации-2011.-№1.- С.61-64.
60. Комплексное исследование жидких продуктов коксования тяжелых нефтяных остатков ОАО «АНПЗ ВНК» / С. Е. Прошкин [и др.] // Журнал Сибирского федерального университета. Серия «Химия». – 2014. – Т.7. – №1. – С.112-121.

61. Индивидуальные серосодержащие соединения бензина замедленного коксования/ Н.В. Жаворонкова [и др.] // Вестник Самарского государственного технологического университета. Серия: Технические науки. – 2011. – №4 (32). – С.181-185.
62. Косицына, С.С. Зависимость выхода и свойств жидких продуктов коксования от состава гудронов нефтей восточных месторождений РФ : дис. ... кандидата технических наук: 02.00.13 / С.С. Косицына; Ин-т химии нефти СО РАН]. - Томск, 2018. – 140 с.
63. Рудко В.А. Изучение углеводородного и микроэлементного состава и свойств сырья и продуктов процесса замедленного коксования / В.А. Рудко, Н.К. Кондрашева, С.Ю. Романовский, Д.О. Кондрашев // Известия СПбГТИ(ТУ). 2017. № 38 (64). С. 69–75.
64. Рудко, В. А. Влияние вида сырья и параметров процесса замедленного коксования на технологию получения низкосернистых судовых топлив и нефтяного кокса различной структуры : дис. ... кандидата технических наук: 05.17.07 / Рудко В. А.; [ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский горный университет]. – СПб, 2019. – 149 с.
65. Процесс замедленного коксования и производство нефтяных коксов, специализированных по применению / Г. Г. Валявин [и др.] // Территория нефтегаз. – 2011. № 8. С. 44–49.
66. Технология замедленного коксования тяжёлых нефтяных остатков с вовлечением в процесс кубового остатка / Р. Р. Ахмедзянов [и др.]// Нефтегазовое дело. – 2023. – № 6.– С. 193–207.
67. Капустин, В. М. Технология переработки нефти. Ч.2. – Деструктивные процессы / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М.: КолосС, 2007. – 334 с.
68. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие для вузов / С.А. Ахметов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
69. Сюняев, З. И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса / З.И. Сюняев. – М.: Химия, 1973. – 296 с.

70. Мейерс, Р.А. Основные процессы нефтепереработки. Справочник : пер. с англ. 3-го изд. / [Р.А. Мейерс и др.] ; под ред. О.Ф. Глаголевой, О.П. Лыкова. – СПб. : ЦОП «Профессия», 2011. – 944 с.
71. Современные и перспективные термолитические процессы глубокой переработки нефтяного сырья / Г.Г. Валявин [и др.]; под ред. С.А. Ахметова. – СПб.: Недра, 2010. – 224 с.
72. Глаголева, О.Ф. Кокс нефтяной. Лекция 2. Способы коксования и их технологические особенности / О.Ф. Глаголева // Мир нефтепродуктов. – 2009. – № 4. – С. 28-33.
73. Физико-химические особенности термолиза сложных углеводородных систем. Эксперимент. Теория. Технология / под ред. проф. Доломатова М.Ю. – СПб.: Недра, 2017. – 352 с.
74. Коксование тяжелых остатков различного происхождения / Е.Ю. Харитонов [и др.] // Нефтехимия. 2007. - Т.47. - №4. – С.318 - 328.
75. Современные и перспективные термолитические процессы глубокой переработки нефтяного сырья / Г.Г. Валявин [и др.]; под ред. С.А. Ахметова. – СПб.: Недра, 2010. – 224 с.
76. Технология замедленного коксования тяжёлых нефтяных остатков с вовлечением в процесс кубового остатка / Р. Р. Ахмедзянов [и др.]// Нефтегазовое дело. – 2023. – № 6. – С. 193–207.
77. Зольников, В.В. Получение малосернистых коксов из нефтяных остатков ОАО «Салаватнефтеоргсинте» : диссертация ... кандидата технических наук: 05.17.07 / Зольников, В.В.; [УГНТУ]. - Уфа, 2008. - 131 с.
78. Сюняев, З.И. Облагораживание и применение нефтяного кокса // М.: Химия, 1966. — 176 с.
79. Садыков, Р.Х. Исследование закономерностей формирования структуры коксов различного назначения (игольчатый, КНПС-ЗК, для графитированной продукции) : отчет о НИР / Р. Х. Садыков, Н. Т. Походенко, В.П. Запорин. – Уфа: БАшНИИ НП, 1986. – 91 с.

80. Mochida, I. Evaluation of several petroleum residues as the needle coke feedstock using a tube bomb / I. Mochida, Y. Korai, H. Fujitsu, T. Oyama, Ya. Nesumi // Carbon. – 1987. – № 2 (25). – С. 259–264.
81. Зольников, В.В. Расширение ресурсов сырья для производства электродного кокса / В.В. Зольников, Б.С. Жирнов, И.Р. Хайрудинов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. - № 4. – С. 14-16.
82. Predel H. Petroleum Coke / H. Predel // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014. Vol. 37, № 6. P. 1–21.
83. Хайрудинов, И.Р. Состояние и перспективы развития производства кокса и пека из нефтяного сырья / И.Р. Хайрудинов, М.М. Ахметов, Э.Г. Теляшев // Рос. хим. ж. - 2006, Т.1. - №1. - С.25-28.
84. Patent 104560152 China, IPC C10G 55/04 (2006.01). Coking process for production of needle coke : № 201310499280.0 : date of filing. 23.10.2013 : date of publication. 29.04.2015 / Chu R., Peng Sh, Du Z., Guo D., Gou L., Zhong J. – 7 с.
85. Patent 4086327 China, IPC C10G 7/00 (2006.01), C10G 55/02 (2006.01). System and method for producing needle coke : № 20908950.7 : date of filing. 03.12.2020 : date of publication. 09.11.2022 / Guo D., Fang X., Qiao K., Chu R., Gou L., Chen T. – 21 с.
86. Patent 4814603 Japan, IPC B60C 11/04 (2006.01), B60C 11/13 (2006.01), B60C 5/00 (2006.01) Pneumatic tires for front wheels of motorcycles and pneumatic tires for rear wheels of motorcycles : 2005290290 : : date of filing. 03.10.2005 : date of publication. 19.04.2007 / Makoto I. – 22 с.
87. Патент 2686152 Российская Федерация, МПК C10B 55/00 (2006.01). Способ получения нефтяного игольчатого кокса : № 2018146608 : заявл. 24.12.2018 : опубл. 24.04.2019 / Будник В. А., Кондратьев А. С., Смаков М. Р. – 8 с.
88. Патент 2618820 Российская Федерация, МПК C10B 55/00 (2006.01), C10B 57/04 (2006.01). Способ получения нефтяного игольчатого кокса : №

- 2016107539 : заявл. 01.03.2016 : опубл. 11.05.2017 / Валявин Г. Г., Запорин В. П., Сухов С. В., Юрченко Н. Ф., Ылясов А. И., Каримова С. Н. – 7 с.
89. Исследование качественных характеристик тяжелой смолы пиролиза / А. А. Мухамедзянова [и др.] // Вестник Башкирского университета. – 2012. Т. 17. - № 2. - С. 909-915.
 90. Китонов, Г. А. Экологические проблемы с использованием тяжелой смолы пиролиза на ОАО «Ангарский завод полимеров» / Г. А. Китонов, О. И. Дошлов // Новая наука: современное состояние и пути развития. – 2015. – Т. 6. – № 3 – С. 172-174.
 91. Зольников, В. В. Получение малосернистого и малозольного кокса из тяжелой смолы пиролиза / В. В. Зольников, В. С. Жирнов, И.Р. Хайрудинов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2006. – №8. – С.15-16.
 92. Камалов, Р. М. Перспективы производства нефтяного изотропного кокса в качестве наполнителя углеродных конструкционных материалов/ Р. М. Камалов [и др.] // Нефтегазовое дело. – 2018. – № 3. – С. 62-79.
 93. Запорин, В. П. Изучение и оценка свойств коксов из тяжелых смол пиролиза/ В. П. Запорин [и др.] // Сборник докладов Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка и нефтехимия – 2005», Уфа. 2005. – С.85.
 94. Цеханович, М. С. Производство и особенности применения сырья для получения технического углерода / М.С. Цеханович // Российский химический журнал. - 2007. – Т. 51. – № 4. – С. 98-104.
 95. ГОСТ 3900-2022. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности ; введ. с 01.01.2023. – М.: Стандартинформ, 2022. – 48 с. – (Межгосударственный стандарт).
 96. ГОСТ Р 50837.1-95 Топлива остаточные. Определение прямогонности. Метод определения кривой дистилляции при давлении 0,133 кПа (1 мм рт.ст.); введ. с 16.11.1995. – М. : Госстандарт России, 1995. – 19 с. (Национальный стандарт).

97. ГОСТ 2177 – 99 (ISO 3405 – 88) Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава; введ. с 28.05.1999. – М. : Госстандарт России, 1999. – 25 с. (Межгосударственный стандарт).
98. ГОСТ 19932 – 99 (ИСО 6615 – 93) Нефтепродукты. Определение коксуемости методом Конрадсона введ. с 28.05.1999. – М. : Госстандарт России, 1999. – 8 с. (Межгосударственный стандарт).
99. ГОСТ Р 51947 – 2002 Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии; введ. с 09.10.2002. - М.: Госстандарт России, 2002. – 13 с. (Национальный стандарт).
100. ГОСТ 26132 – 84. Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры ; введ. с 01.07.85. – М.: Изд-во стандартов, 1997. – 14 с. – (Межгосударственный стандарт).
101. ГОСТ Р 55660-2013 Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ ; введ. с 01.01.2015 - М.: Стандартиформ, 2014. - III, 10 с. - (Национальный стандарт).
102. ГОСТ 22692-77. Материалы углеродные. Метод определения зольности (с Изменениями № 1,2) ; введ. с 01.07.1978. – М.: Изд-во стандартов, 2001. – 3 с. – (Межгосударственный стандарт).
103. ГОСТ 8606-2015 (ISO 334:2013) Топливо твердое минеральное. Определение общей серы. Метод Эшка ; введ. с 01.01.2015 - М.: Стандартиформ, 2016. - IV, 11 с. - (Национальный стандарт).
104. ГОСТ Р ИСО 20203-2017 Материалы углеродные для производства алюминия. Прокаленный кокс. Определение размера кристаллитов прокаленного нефтяного кокса рентгенодифракционным методом ; введ. с. 01.08.2018. – М.: Стандартиформ, 2017. – IV, 10 с. – (Национальный стандарт).
105. ГОСТ 10220-2023 Методы определения действительной относительной и кажущейся относительной плотности и пористости ; введ. с 25.09.2023 – М.:

- Российский институт стандартизации, 2024. – 16 с. – (Межгосударственный стандарт).
106. Биктимирова, Т. Г. Тонкая структура нефтяных коксов / Т. Г. Биктимирова, М.М. Ахметов. Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2010. – 112 с.
 107. Биктимирова, Т. Г. Взаимосвязь качества сырья коксования и тонкой структуры коксов / Биктимирова Т. Г., Хайрудинов И. Р., Ахметов М. М. // Нефтепереработка и нефтехимия – 2006: Международная научно-практическая конференция (Уфа, 24 мая 2006 г.): Материалы конференции. - Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2006. – с. 90-91.
 108. Фиалков, А. С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / А. С. Фиалков. - М. : Аспект-пресс, 1997. – 717 с.
 109. Попова, А. Н. Исследование микроструктуры кокса методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии / А.Н. Попова, С.А. Созинов // Бутлеровские сообщения. - 2018. - Т.56. - № 11. – С.82-89.
 110. Виноградов, О. В. Лабораторная установка для хроматографического анализа «Градиент-М» конструкции ИНХП РБ. Методика определения группового состава нефтепродуктов, выкипающих выше 300°C / О. В. Виноградов // Уфа. – 2009. – 12 с.
 111. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: уч. пособие / С. А. Ахметов, М. И. Баязитов, И. Р. Кузеев, Т. П. Сериков. – Санкт-Петербург : Недра, 2006. – 868 с.
 112. Термолиз тяжелого газойля каталитического крекинга / А. С. Лаврова [и др.] // Мир нефтепродуктов. – 2023. – №2. – С. 48-51.
 113. Опыт получения и оценка качества получаемых продуктов при коксовании тяжелых газойлей каталитического крекинга / В.П. Запорин [и др.]// Нефтегазовое дело. – 2013. – Т.11 – №2. –С.119–121.
 114. Хатмуллин, И.Г. Разработка и обоснование требований к качеству декантоyleй как сырью производства игольчатого кокса / И.Г. Хатмуллин,

- Г. Г. Валявин, Т.А. Горожанкина, О.А. Капустина // Сборник научных трудов БашНИИ НП. – Вып. 31 – Уфа, 1992. – С. 56-61.
115. Лаврова, А.С. Сравнительный анализ продуктов коксования гудрона западно-сибирской нефти и тяжелого газойля каталитического крекинга/ А. С. Лаврова, В. В. Васильев, В. М. Страхов // Кокс и химия. – 2019. – № 4. – С.42-49.
116. Исследование продуктов коксования сланцесмоляного сырья/ А.С. Лаврова [и др.] // Кокс и химия. – 2020. – № 4. – С.40-45.
117. Лаврова, А. С. Закономерности термического разложения гудрона парафинистой нефти / А.С. Лаврова, Т.Р. Шарипова, В.В. Васильев // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2018. – №11. – С.17-21.
118. Цеунова, М. А. Исследование состава и строения высококипящей фракции тяжелой смолы пиролиза широкой фракции легких углеводородов / М. А. Цеунова, В. И. Машуков, А. К. Головкин // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – № 21. – С. 437 – 444.
119. Лебедева, М. А. Хроматографическое определение химического состава тяжелых смол пиролиза / М. А. Лебедева, В. Д. Колесник, В. И. Машуков, А. В. Егоров // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – №. 3. – С. 102 – 105.
120. Коксование композиционного нефтяного остаточного сырья/ А.С. Лаврова [и др.] // Кокс и химия. – 2021. – № 2. – С.29-33.

Приложение А

Таблица А.1 – Детальный групповой химический состав проб термолиза ТГКК

Наименование соединений	Класс соединений	Ткип. °С	ИУ литературный	Проба 340 °С			Проба 410 °С		
				Время выхода, мин	ИУ рассчитанный	Содержание, %	Время выхода, мин	ИУ рассчитанный	Содержание, %
Алкилбензолы									
Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	АБ	164,1	964	15,22	960	0,19	15,22	960	0,18
Benzene, 1-ethyl-4-methyl-	АБ	161,7	968				15,58	981	0,43
Benzene, 1,3,5-trimethyl-	АБ		969	15,34	967	0,15	16,35	1028	0,64
Benzene, 1,2,4-trimethyl-	АБ	170,8	984	15,58	981	0,29	15,83	995	0,14
Benzene, 1,2,3-trimethyl-	АБ	176,0	1034	16,34	1026	0,14			
Benzene, 1,3-diethyl-	АБ	181,7	1051	16,70	1048	1,06			
Benzene, 1-methyl-3-propyl-	АБ	183,7	1049	16,75	1051	0,60			
Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl)-	АБ	178,1	1041	16,83	1056	0,32			
Benzene, 1-methyl-2-propyl-	АБ	186,5	1074	17,07	1071	0,17			
Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	АБ	186,5	1062	17,19	1078	0,12			
Benzene, 2-ethyl-1,3-dimethyl-	АБ	190,2	1080	17,23	1080	0,13	17,24	1084	1,03
Benzene, 1-ethyl-2,4-dimethyl-	АБ	187,9	1075	17,33	1087	0,23			
Benzene, (2-methyl-2-propenyl)-	АБ	179,6	1059	17,37	1089	0,31			
Benzene, 1-ethenyl-4-ethyl-	АБ	192,3	1073	17,47	1095	0,22			
Benzene, 1-ethyl-2,3-dimethyl-	АБ	192,0	1113	17,72	1111	0,28	17,34	1090	0,67
Benzene, 1,4-diethyl-	АБ	183,1	1106				17,73	1114	0,22
Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	АБ	192,0	1121	17,89	1122	0,18	17,95	1128	0,43
Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl-	АБ		1127	17,95	1126	0,28			
Benzene, 1-methyl-4-(1-methylpropyl)-	АБ	195,9	1100	18,13	1138	0,17			
Benzene, 1-(1,1-dimethylethyl)-3-methyl-	АБ	188,8	1121	18,15	1139	0,35			
Benzene, 1-ethyl-2,3-dimethyl-	АБ	192,0	1113	18,21	1143	0,46			
Benzene, (2-methyl-1-propenyl)-	АБ	187,9	1135				18,51	1164	0,15
Benzene, 1-methyl-4-(1-methylpropyl)-	АБ	195,9	1100	18,63	1170	0,21			
Benzene, (1,1-dimethylpropyl)-	АБ	190,1	1176	18,74	1177	0,15			
Benzene, (1-methyl-1-butenyl)-	АБ	204,0	1184	18,98	1193	0,18			
Benzene, 1-methyl-4-(1-methyl-2-propenyl)-	АБ		1191	19,23	1210	0,39			
Benzene, 1,4-dipropyl-	АБ	225,1	1223	19,43	1225	0,19			
Benzene, (1,3-dimethyl-2-butenyl)-	АБ	213,2	1212	19,58	1236	1,07			
Benzene, 1,4-dimethyl-2-(2-methylpropyl)-	АБ	222,5	1242	19,63	1239	1,09			
Alkylbenzene C12H18	АБ			19,70	1244	0,68			
Alkylbenzene C12H18	АБ			19,85	1255	0,35			
Benzene, 1,4-dimethyl-2-(2-methylpropyl)-	АБ	222,5	1242	20,10	1273	0,92			
Alkylbenzene C12H16	АБ			20,38	1293	0,66			
Benzene, 1-(1-methylethenyl)-2-(1-methylethyl)-	АБ	223,0	1261	20,42	1296	1,36			
Benzene, 1-(1-methylethenyl)-2-(1-methylethyl)-	АБ	223,0	1261	20,69	1316	0,32			
Benzene, 1-(2-butenyl)-2,3-dimethyl-	АБ	234,7	1326	21,25	1357	1,35			
Итого						15,6			3,8
Алкилнафталины									
Naphthalene	АН	221,5	1200	19,10	1201	3,2	19,10	1201	3,2
Naphthalene, 1,2-dihydro-6-methyl-	АН	223,4	1233	20,14	1276	1,4			

Продолжение таблицы А.1

Naphthalene, 2-methyl-	AH	239,9	1329	20,76	1321	3,37			
Naphthalene, 1-methyl-	AH	242,8	1324				20,78	1323	3,10
Naphthalene, 2-methyl-	AH	239,9	1329	21,02	1340	3,06			
Naphthalene, 2-ethenyl-	AH	270,9	1382	21,81	1399	0,36			
Naphthalene, 2-ethyl-	AH	257,8	1397	22,11	1422	1,91			
Naphthalene, 1-ethyl-	AH	259,1	1401	22,16	1426	3,50	22,14	1425	2,04
Naphthalene, 2,7-dimethyl-	AH	264,4	1458	22,28	1435	3,00	22,30	1438	4,07
Naphthalene, 1,5-dimethyl-	AH	265,6	1446	22,48	1451	2,15			
Naphthalene, 1,7-dimethyl-	AH	262,0	1471	22,54	1456	0,77			
Naphthalene, 1,6-dimethyl-	AH	264,4	1471	22,77	1474	0,17	22,99	1492	1,02
Naphthalene, 2,6-dimethyl-	AH	264,4	1433	22,81	1477	0,54	22,49	1453	2,12
Naphthalene, 2,3-dimethyl-	AH	268,9	1458				22,79	1476	2,03
Naphthalene,2-(1-methylethyl)-	AH	268,2	1481	22,91	1485	0,19			
Naphthalene, 1,3-dimethyl-	AH	263,7	1471	22,99	1491	0,90			
Naphthalene, 1-propyl-	AH	275,3	1543	23,34	1519	0,46			
Naphthalene,1,4,6-trimethyl-	AH	281,1	1509	23,54	1534	0,54			
Naphthalene,1,6,7-trimethyl-	AH	286,8	1542	23,61	1540	0,42	23,56	1539	1,05
Naphthalene,2,3,6-trimethyl-	AH	263,5	1544	23,67	1544	0,67	23,82	1561	3,04
Naphthalene, 1-butyl-	AH	291,4	1555	23,99	1569	0,15			
Alkyl naphthalene	AH			24,02	1571	0,16			
Alkyl naphthalene	AH			24,11	1578	0,94			
Alkyl naphthalene	AH			24,17	1583	0,90	24,18	1591	1,06
Alkyl naphthalene	AH			24,34	1596	1,08			
Alkyl naphthalene	AH			24,45	1606	0,18			
Naphthalene, 1-methyl-7-(1-methylethyl)-	AH	284,2	1627	24,50	1610	0,18			
Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	AH	286,8	1572	24,56	1616	0,39			
Alkyl naphthalene	AH			25,06	1663	0,66	25,06	1663	1,35
Alkyl naphthalene	AH			25,17	1673	0,22			
Alkyl naphthalene	AH			25,38	1693	0,45	25,39	1693	2,16
1,4,5,8-Tetramethylnaphthalene	AH	314,9	1684	25,62	1714	0,51			
Alkyl naphthalene	AH			25,84	1733	0,54			
1,4,5,8-Tetramethylnaphthalene	AH	314,9	1684	25,89	1737	0,42			
Alkyl naphthalene	AH			26,73	1809	0,45			
2-Phenylnaphthalene	AH		1987	29,48	2028	0,19			
Naphthalene, 2-phenyl-	AH						29,49	2029	3,05
Alkyl naphthalene	AH						36,81	2427	2,81
Phenylalkylnaphthalene C19H16	AH						40,31	2596	2,18
Phenylalkylnaphthalene C19H16	AH						41,34	2664	2,23
Alkyl naphthalene	AH						50,55	2901	2,69
Итого						28,9			36,0
Алкилинданы и алкилинденны									
Indane	И	176,5	1046	16,62	1043	0,16			
1H-Indene, 2,3-dihydro-4-methyl-	И	206,1	1159	18,32	1150	1,38	18,33	1152	
1H-Indene, 2,3-dihydro-5-methyl-	И	203,5	1152	18,51	1162	1,87	1152	18,51	
1H-Indene, 2,3-dihydro-1,6-dimethyl-	И	213,5	1178	19,04	1197	0,33	1178	19,04	0,95
2-Ethyl-2,3-dihydro-1H-indene	И	215,2	1207	19,73	1246	0,42	1207	19,73	1,14
1H-Indene, 2,3-dihydro-4,6-dimethyl-	И	225,1	1235	20,01	1267	0,84	1235	20,01	0,83
1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-	И	226,6	1282	20,24	1283	0,79	20,02	1267	1,59
Alkylindene	И			20,53	1304	0,71	20,54	1305	1,34
1H-Indene, 2,3-dihydro-1,1,4-trimethyl-	И	214,9	1294				20,61	1310	2,3
1,2,3-Trimethylindene	И			21,90	1406	0,70			1,05
Итого						7,2			9,2

Продолжение таблицы А.1

Алкилфлуорены									
Fluorene	Ф	293,6	1617	24,65	1624	0,56			
9H-Fluorene, 3-methyl-	Ф	311,0	1690	26,03	1749	0,74			
9H-Fluorene, 1-methyl-	Ф	313,5	1720				26,06	1752	0,30
Alkylfluorene	Ф						26,30	1772	0,74
Alkylfluorene	Ф						27,56	1878	0,47
Alkylfluorene	Ф						27,62	1883	0,31
Alkylfluorene	Ф						27,68	1888	0,28
Итого						1,3			2,1
Алкилантрацены и алкилфенантрены									
Phenanthrene, 9,10-dihydro-1-methyl-	АФ		1795	27,06	1836	0,21			
Anthracene	АФ	337,4	1810	27,19	1847	1,15	27,20	1848	2,12
Alkylanthracene, 9,10-dihydro	АФ			27,47	1870	0,78			
Anthracene, 1,2,3,4-tetrahydro-9,10-dimethyl-	АФ	354,8	1944	28,05	1917	0,27			
Anthracene, 2-methyl-	АФ	353,5	1955				28,63	1964	1,24
Phenanthrene, 2-methyl-	АФ	338,8	1945	28,63	1963	1,26	28,73	1972	2,37
Alkylphenanthrene	АФ			28,73	1971	1,58			
Phenanthrene, 1-methyl-	АФ	353,5	1940	28,89	1984	0,41			
Anthracene, 1-methyl-	АФ	363,0	1966	29,01	1994	0,87			
Alkylanthracene, 9,10-dihydro-	АФ			29,52	2030	0,25			
Alkylanthracene, 9,10-dihydro-	АФ			29,79	2050	0,38			
Phenanthrene, 4,5-dimethyl-	АФ	370,8	2009	29,88	2056	0,46	29,87	2056	2,07
Phenanthrene, 2,5-dimethyl-	АФ	369,6	2046	30,15	2075	1,12			
Phenanthrene, 3,6-dimethyl-	АФ	363,0	2037	30,31	2087	0,80	30,14	2075	1,30
Alkylphenanthrene	АФ						30,31	2087	2,62
Phenanthrene, 2,5-dimethyl-	АФ	369,6	2046	30,60	2106	1,37	30,59	2106	1,66
Phenanthrene, 2,3-dimethyl-	АФ	374,0	2058	30,73	2114	0,90	30,73	2114	0,52
Alkylphenanthrene	АФ			30,83	2121	0,43	30,93	2127	1,22
Alkylphenanthrene	АФ			31,25	2147	0,38			
Phenanthrene, 2,3,5-trimethyl-	АФ	389,7	2122	31,74	2178	0,54	31,44	2159	1,17
Alkylphenanthrene	АФ						31,73	2177	2,16
Alkylphenanthrene	АФ			31,94	2191	0,37			
Alkylphenanthrene C17H17	АФ			32,01	2195	0,25	32,01	2195	0,46
Alkylphenanthrene C17H17	АФ			32,33	2213	0,40	32,34	2214	0,49
Alkylphenanthrene C17H17	АФ			32,57	2226	0,72	32,56	2226	0,72
Alkylphenanthrene C17H17	АФ			32,74	2235	0,31	32,73	2235	1,25
Alkylphenanthrene C17H17	АФ			32,87	2242	0,24			
Alkylphenanthrene C17H17	АФ			32,93	2246	0,27	32,92	2245	0,76
Alkylphenanthrene C17H17	АФ			33,04	2252	0,22			
Alkylphenanthrene C17H17	АФ			33,14	2257	0,17			
Alkylphenanthrene C17H17	АФ						33,46	2274	0,25
Alkylphenanthrene C18H18	АФ						33,63	2284	0,84
Alkylanthracene C17H14	АФ						34,67	2334	0,88
Итого						16,1			24,1
Бифенилы									
1,1'-Biphenyl, 4-methyl-	Б	267,8	1513	23,15	1504	0,30			
1,1'-Biphenyl, 2,3'-dimethyl-	Б	269,5	1517	23,21	1509	0,19			
Benzene, 1,1'-ethyldienebis-	Б	272,6	1565	24,24	1588	0,14			
Alkyldiphenyl C13H12	Б						24,83	1646	0,09
Dimethylbiphenyl	Б			26,16	1760	1,07	26,15	1759	0,57
Dimethylbiphenyl	Б						26,45	1785	0,87
Dimethylbiphenyl	Б						26,53	1792	0,85
Alkyldiphenyl	Б						26,82	1817	1,36
Alkyldiphenyl	Б						26,92	1825	0,22
1,1'-Biphenyl, 3,4-diethyl-	Б		1792				26,98	1830	1,43
Alkyldiphenyl C16H18	Б						27,12	1841	0,17
Alkyldiphenyl	Б						27,28	1855	0,43
Alkyldiphenyl	Б						27,88	1904	0,53
Alkyldiphenylmethane	Б						27,95	1910	0,29
Alkyldiphenyl	Б						28,12	1923	0,33
Alkyldiphenyl	Б						28,16	1926	0,33
Итого						1,7			7,5

Приложение Б

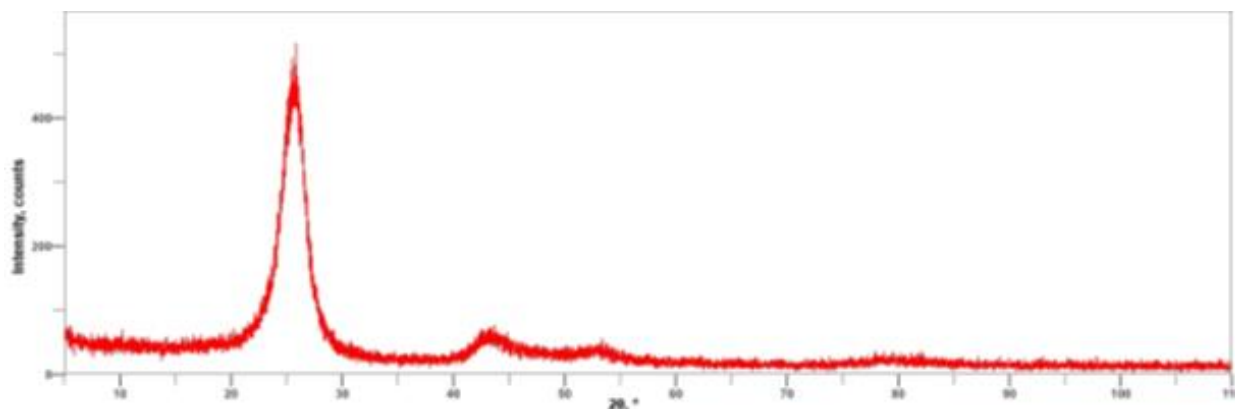


Рисунок Б.1 – Рентгенограмма прокаленного кокса, полученного из ТГКК при 0,1 МПа

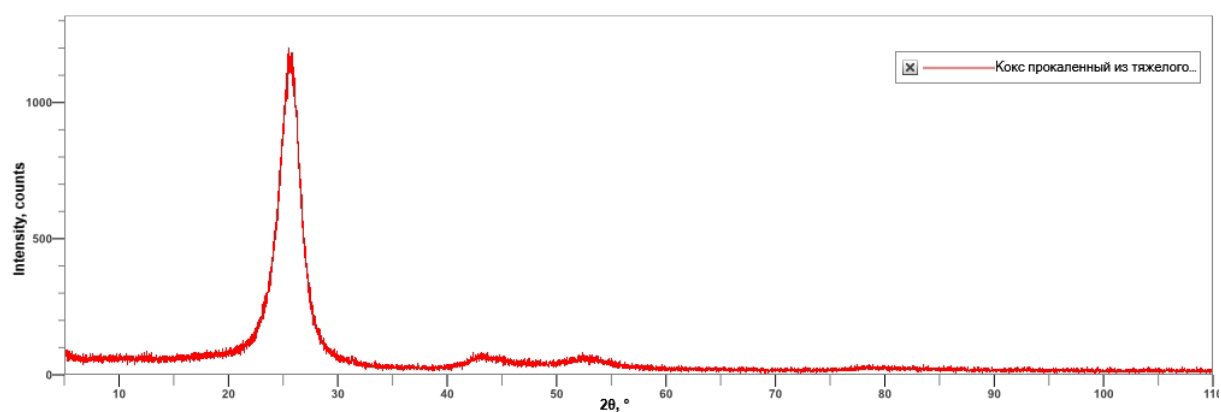


Рисунок Б.2 – Рентгенограмма прокаленного кокса, полученного из ТГКК при 0,4 МПа

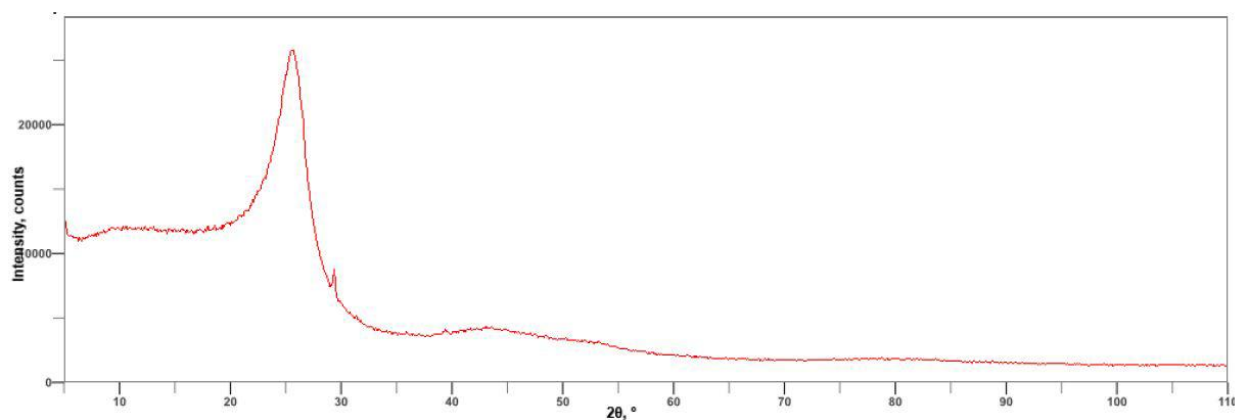


Рисунок Б.3 – Рентгенограмма прокаленного кокса, полученного из дистиллята коксования ТГКК при 0,4 МПа

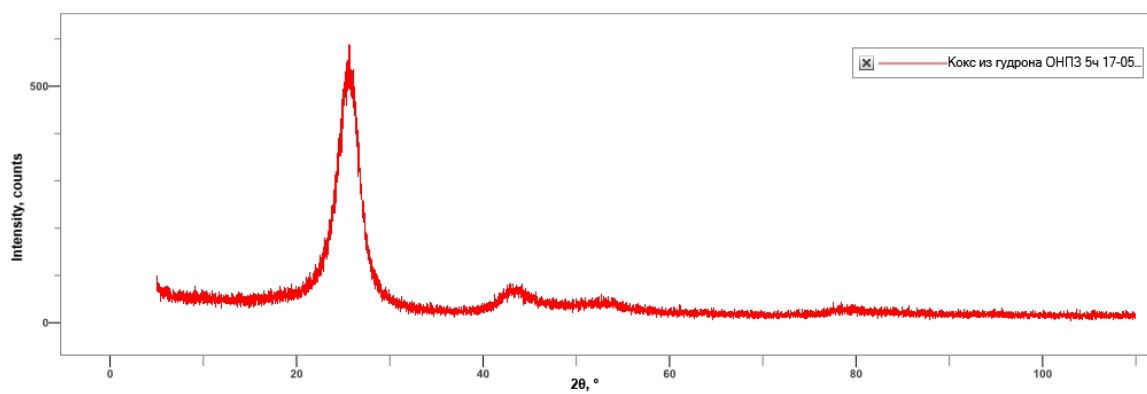


Рисунок Б.4 – Рентгенограмма прокаленного кокса, полученного из гудрона при 0,1 МПа

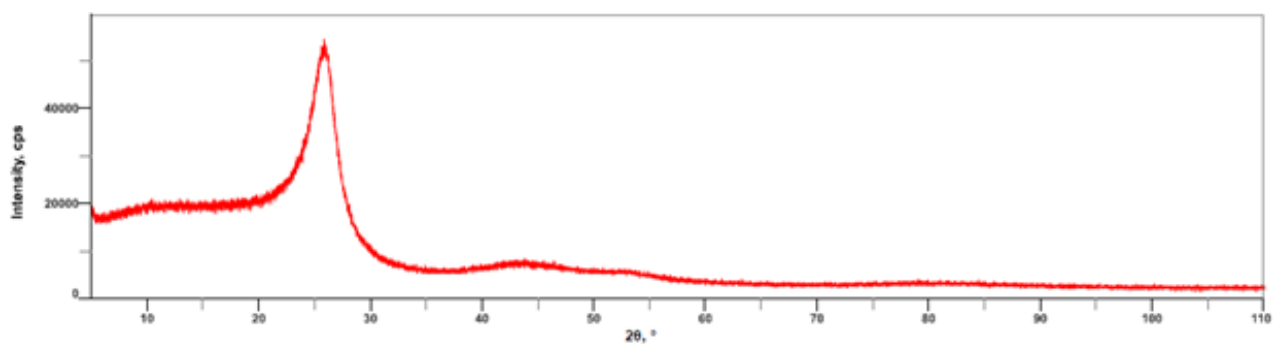


Рисунок Б.5 – Рентгенограмма прокаленного кокса, полученного из гудрона при 0,4 МПа

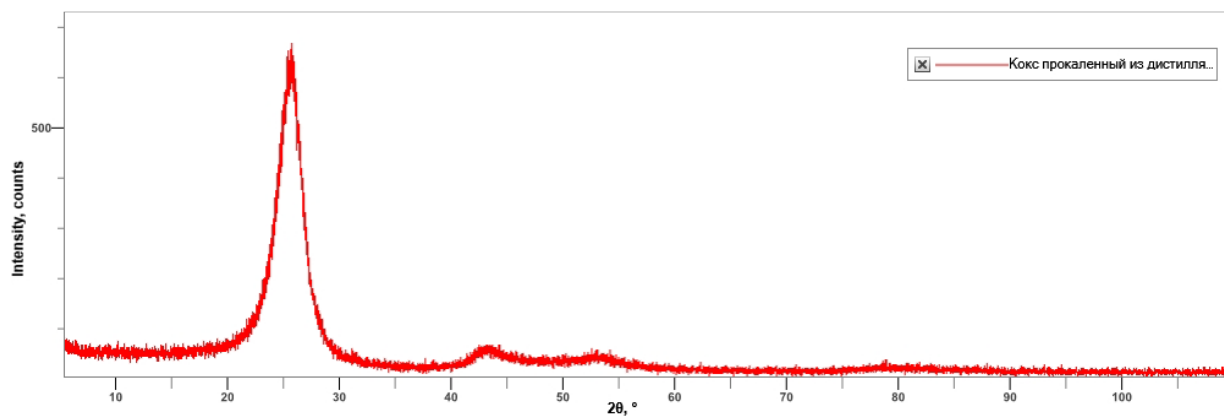


Рисунок Б.6 – Рентгенограмма прокаленного кокса, полученного из дистиллята коксования гудрона при 0,4 МПа

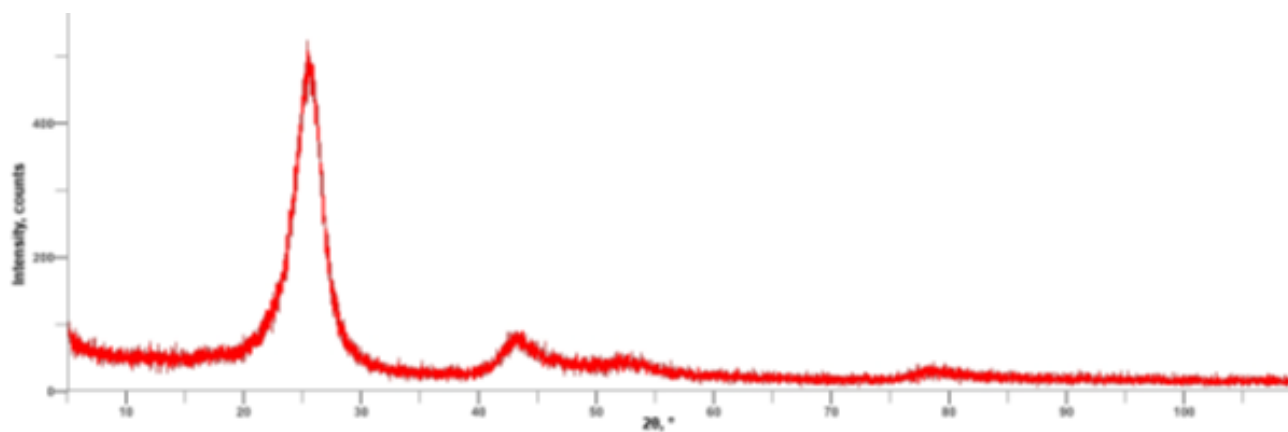


Рисунок Б.7 – Рентгенограмма прокаленного кокса, полученного из ТСП при 0,1 МПа

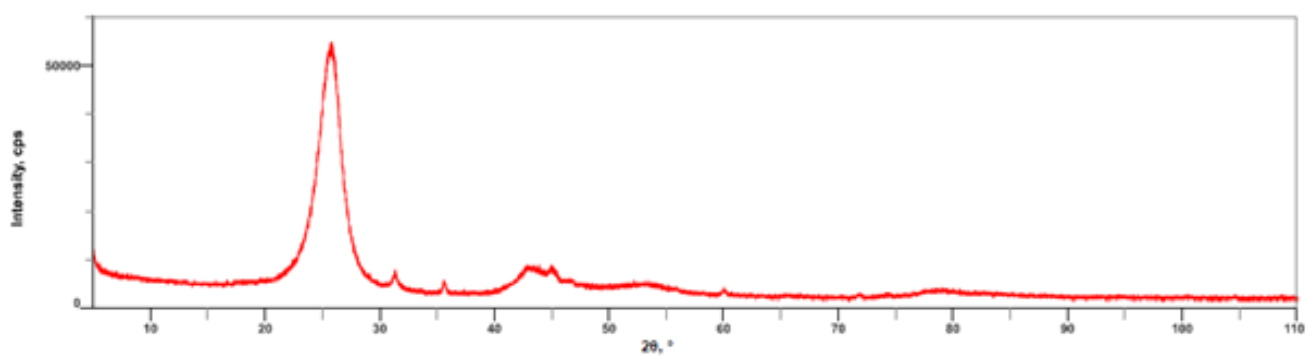


Рисунок Б.8 – Рентгенограмма прокаленного кокса, полученного из ТСП при 0,4 МПа

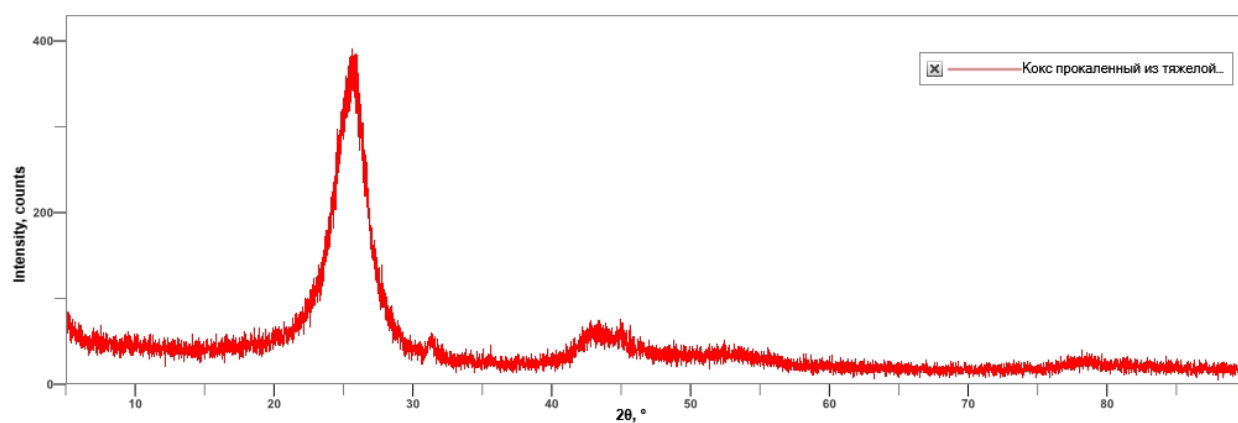


Рисунок Б.9 – Рентгенограмма прокаленного кокса, полученного из ТСП при 0,8 МПа