

На правах рукописи



Лаврова Анна Сергеевна

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ИГОЛЬЧАТОГО КОКСА ИЗ
НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)».

Научный руководитель кандидат химических наук, доцент
Дронов Сергей Вячеславович

Официальные оппоненты: **Ахметов Арслан Фаритович**, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», заведующий кафедрой «Технология нефти и газа»

Ширкунов Антон Сергеевич, кандидат технических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», доцент кафедры «Химические технологии»

Ведущая организация Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования **«Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»**

Защита состоится 20 июня 2024 года в 13.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.383.05, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), <https://technolog.edu.ru/filecat/490>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, e-mail: dissowet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Клементьев Василий Николаевич

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

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**. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-79-30029.

Степень разработанности темы диссертационного исследования

В настоящий момент в РФ игольчатый кокс получают только из тяжелого газойля каталитического крекинга комплекса глубокой переработки нефти 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 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 для 0,8 МПа.

2. Выявлено изменение химического состава дистиллята коксования с ростом температуры в процессе коксования для нефтяного сырья.

3. Впервые показано, что при коксовании дистиллята коксования 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

- Определены параметры коксования нефтяного сырья, обеспечивающие получение игольчатого кокса;
- Установлено, что перспективным альтернативным сырьем игольчатого кокса является тяжелая смола пиролиза;
- 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:

-Влияние давления на выход и микроструктуру кокса при коксовании тяжелого газойля каталитического крекинга, гудрона, тяжелой смолы пиролиза.

-Влияние температуры на химический состав дистиллятов коксования нефтяного сырья;

-Влияние давления на выход и качество коксов из дистиллятов коксования;

-Эмпирическая модель зависимости выхода и качества кокса от свойств сырья и режима коксования для гудрона, тяжелого газойля каталитического крекинга, 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 г.)

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.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка использованных источников из 120 наименований, 2 приложения. Диссертация изложена на 117 страницах машинописного текста, содержит 47 таблиц, 28 рисунков.

Основное содержание работы

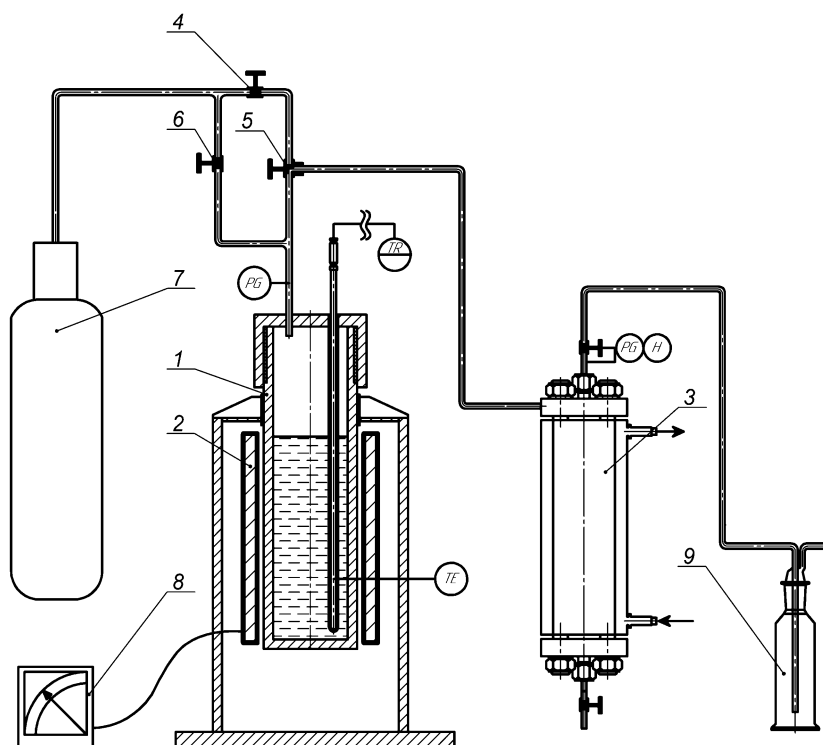
Во **введении** изложено обоснование актуальности диссертационной работы, приведены цель и задачи работы, отражены научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе «Литературный обзор» рассмотрено состояние процесса коксования нефтяного сырья в России и в мире, в частности, процесс получения игольчатого кокса, влияние свойств сырья коксования на качество продуктов, химические превращения в ходе термического разложения углеводородного сырья, использование альтернативных сырьевых источников игольчатого кокса. Анализ литературных источников показал, что работы по термическому разложению углеводородного сырья проводились и ранее, однако, сведения об изменении химического состава дистиллятов коксования по мере увеличения температуры, данные по химическому составу дистиллятов коксования нефтяного сырья и по качеству коксов из них в литературе практически отсутствуют.

Вторая глава, представляющая собой экспериментальную часть диссертации, включает характеристики объектов исследования, методику проведения процесса коксования, прокаливания коксов, краткое описание методов исследования продуктов коксования.

Коксование нефтяного сырья проводилось на установке, разработанной в СПбГТИ (ТУ), которая представлена на рисунке 1, отличающейся от аналогичных лабораторных установок наличием сепаратора, что позволяет точно регулировать и поддерживать необходимое давление в системе.

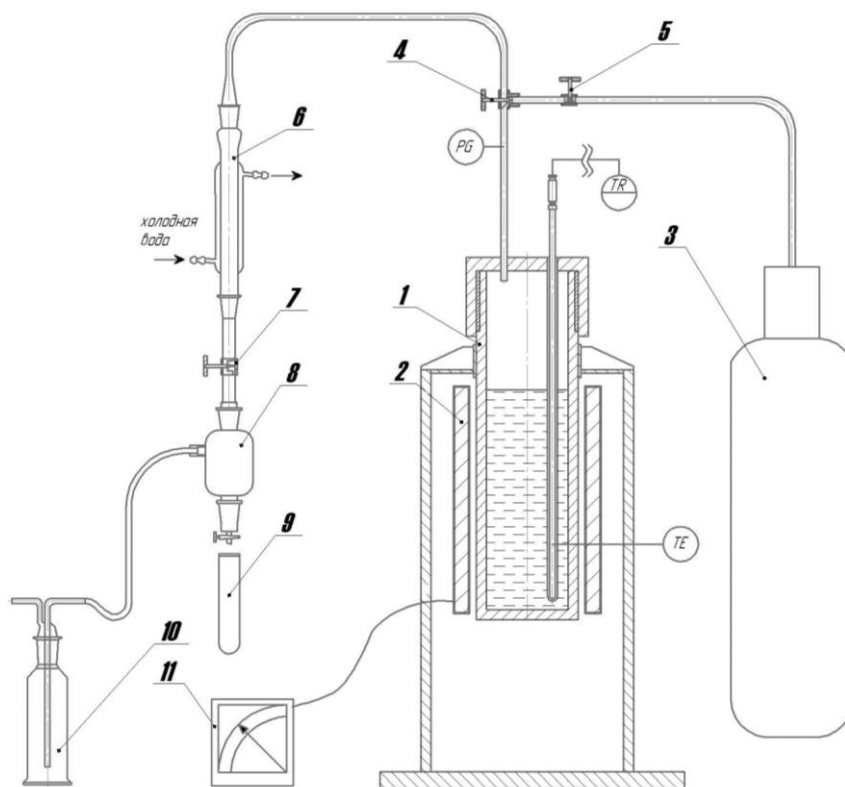
Процесс коксования проводился по следующей разработанной методике. В автоклаве 1 со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ нагревали исследуемое сырье до температуры $(475\pm 5)^{\circ}\text{C}$. Температура в рубашке сепаратора 3 поддерживалась $(20\pm 1)^{\circ}\text{C}$. При достижении необходимого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



1 – автоклав; 2 – электропечь; 3 – сепаратор; 4 – вентиль игольчатый;
 5 – трехходовой кран; 6 – шаровый кран; 7 – баллон с инертным газом;
 8 – лабораторный трансформатор; 9 – индикатор газообразования
 Рисунок 1 – Схема установки коксования при избыточном давлении

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. Далее нагрев отключался, реактор охлаждался со скоростью $2,5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и производилась выгрузка кокса.

Для установления изменения химического состава с ростом температуры в ходе коксования и установления стадийности процесса осуществляли порционный отбор дистиллята коксования по второй методике. Схема установки коксования с порционным отбором дистиллята приведена на рисунке 2.



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 трансформатор

Рисунок 2 – Схема установки коксования с порционным отбором дистиллятов

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 матрицы кокса. При достижении давления в автоклаве 0,4 МПа отбор проб производили стравливанием давления в автоклаве 1 краном 4 при закрытом кране 7. Отбор каждой пробы дистиллята регулировали по значению давления в автоклаве. Отобранные порционно дистилляты коксования анализировали методом хромато-масс-спектрометрии.

Схема исследования продуктов коксования представлена на рисунке 3.

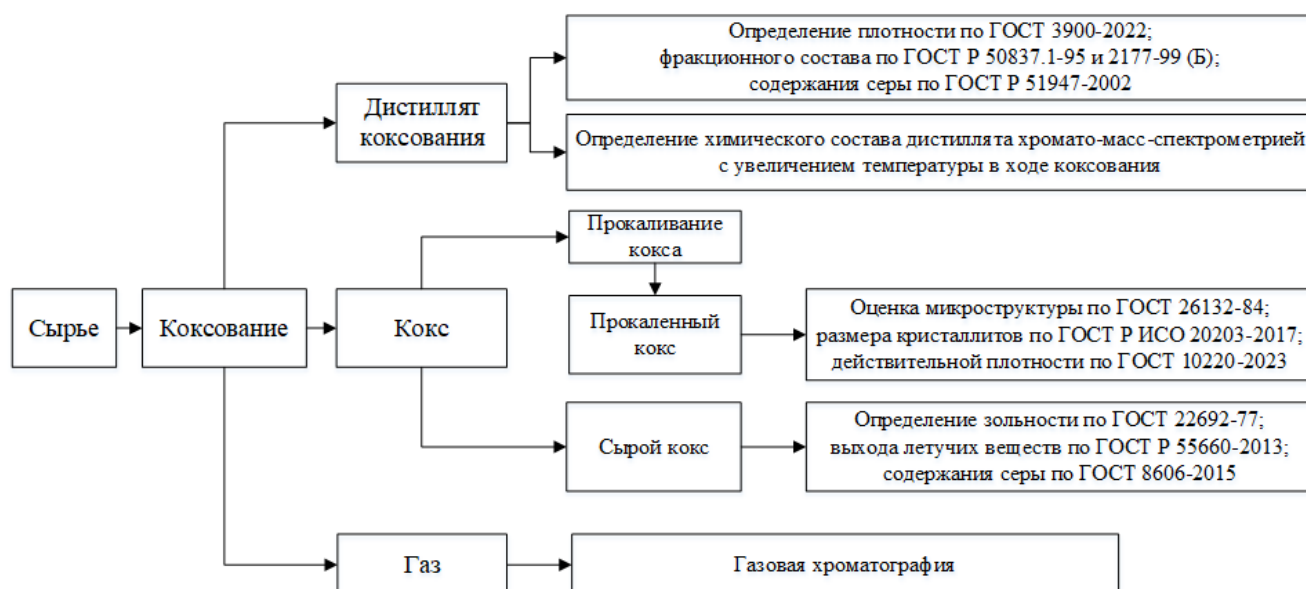


Рисунок 3 – Схема исследования продуктов коксования

Прокаливание образцов кокса велось в муфельной печи при 900°C в атмосфере инертного газа. Для изучения процесса коксования было взято типичное сырье установок замедленного коксования – тяжелый газойль каталитического крекинга (ТГКК), используемый в настоящее время для получения игольчатого кокса в рамках опытно-промышленных пробегов, гудрон – основное сырье установок замедленного коксования, тяжелая смола пиролиза ЭП-300 (ТСП) как перспективное сырье для получения данного вида кокса. Дистилляты коксования были вторично подвергнуты коксованию при промышленном давлении (0,4 МПа). Схема исследования продуктов коксования из дистиллятов коксования аналогичная.

В таблице 1 приведена характеристика нефтяного сырья.

Таблица 1 – Характеристика нефтяного сырья

Наименование показателей	ТГКК	Гудрон	ТСП
Плотность, кг/м ³	1053,0	990,2	1036,4
Фракционный состав, %			
-н.к.	201	352	172
-5	265	440	180
-10	295	510	191
-20	305	530	205
-50	345	-	283
к.к.	460 (95%)	550	479 (95%)
Коксуемость по Конрадсону, %	4,0	17,8	10,2
Групповой состав, %			
парафино-нафтеновые	9,2	11,4	4,3
ароматические углеводороды	86,1	58,8	56,4
смолы	4,6	22,2	27,7
асфальтены	0,1	7,6	11,6
Содержание серы, %	0,112	1,652	0,059

Химический состав обессмоленного и деасфальтизированного сырья устанавливали хромато-масс-спектрометрическим методом.

Для ТГКК характерно относительно высокое содержание фракции, выкипающей выше 350°C (~45%), высокое содержание ароматических веществ, а также низкое содержание смол и асфальтенов. Гудрон характеризуется высоким содержанием полициклоароматических веществ. ТСП отличается преимущественным содержанием высококипящих ароматических веществ, смол и асфальтенов.

В **третьей** главе приводится обсуждение результатов экспериментов.

В **разделе 3.1** приведены результаты коксования ТГКК при давлении (0,1-2,5) МПа. С увеличением давления от 0,1 до 2,5 МПа выход кокса возрастает с 9,1 до 44,8%, выход газа также возрастает с 6,4 до 50,9%, выход дистиллята снижается с 84,5 до 4,3%.

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

зависимости выхода кокса из ТГКК от давления коксования представлен на рисунке 4 (а).

Давление 0,4 МПа соответствует рабочему давлению в коксовой камере на промышленной установке замедленного коксования. Групповой состав дистиллята коксования ТГКК, полученного этом давлении, в процессе коксования с ростом температуры, приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Изменение группового состава дистиллята коксования ТГКК, полученного 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

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.

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. Вероятно, отсутствие гибридных и содержание незначительного количества полициклоароматических углеводородов в дистиллятах коксования указывает на то, что эти компоненты являются основными коксообразующими соединениями.

Зависимость микроструктуры кокса (в баллах) от давления для ТГКК имеет следующий вид: $y = a + b \cdot r^x + c \cdot x$, где $a = 6,251$; $b = -3,0787$; $c = -0,6429$; $r = 0,0523$. График зависимости микроструктуры кокса из ТГКК от давления коксования представлен на рисунке 4 (б).

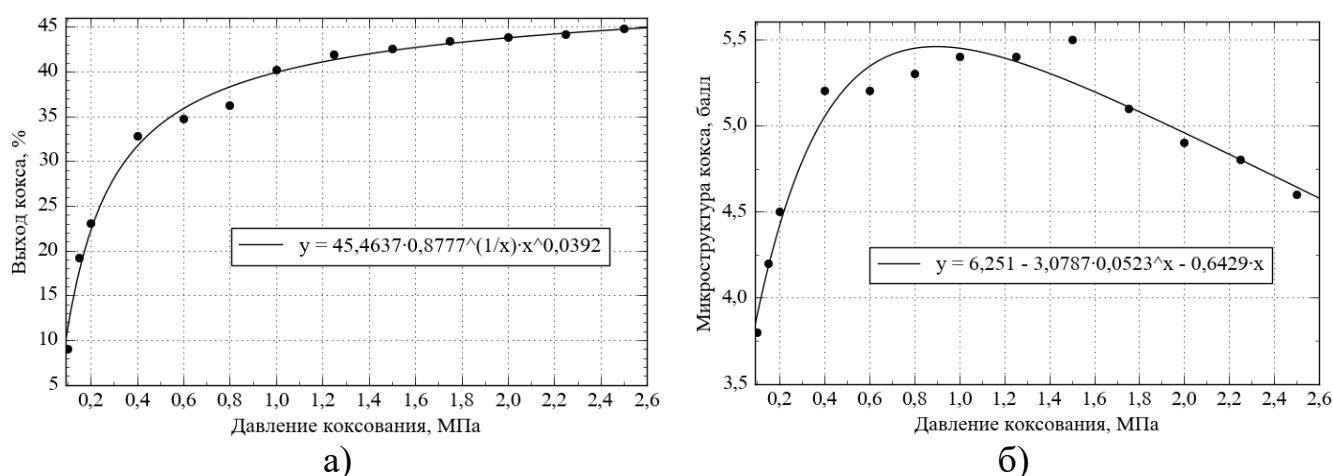


Рисунок 4 – Графики зависимости выхода и микроструктуры кокса из ТГКК от давления коксования

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. По-видимому, при данном давлении создается оптимальное соотношение скоростей реакций деалкилирования и конденсации. Дальнейшее ухудшение структуры кокса (выше 1,5 МПа) возможно связано с увеличением содержания 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.

Как следует из таблицы 2, дистиллят коксования ТГКК, полученный при давлении промышленной установки замедленного коксования (0,4 МПа), характеризуется наличием коксогенных структур, которые при повторном коксовании могли бы повысить выход и микроструктуру кокса, поэтому указанный дистиллят был подвергнут коксованию при различных давлениях. Выход и микроструктура кокса, полученного из дистиллята коксования ТГКК при 0,4 МПа при различном давлении коксования, представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Выход и микроструктура кокса при коксовании дистиллятов ТГКК

Показатели	Давление, МПа					
	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Выход кокса, %	7,2	10,4	15,0	19,1	21,7	24,2
Микроструктура, балл	3,5	4,1	4,3	4,5	4,9	4,6

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 разделе 3.2 приведены результаты коксования гудрона при давлении (0,1-2,5) МПа. С увеличением давления от 0,1 до 2,5 МПа выход кокса возрастает с 14,0 до 49,7%, выход газа также возрастает с 12,3 до 16,7%, выход дистиллята снижается с 73,7 до 33,6%.

Зависимость выхода кокса из гудрона от давления коксования описывается следующим уравнением: $y = a \cdot b^{1/x} \cdot x^c$, где $a=35,95$; $b=0,98864$; $c=0,3423$. График зависимости выхода кокса из гудрона от давления коксования представлен на рисунке 5 (а).

Зависимость микроструктуры кокса из гудрона от давления имеет следующий вид: $y = a + b \cdot r^x + c \cdot x$, где $a = 6,2751$; $b = -3,2852$; $c = -0,8059$; $r = 0,0063$. График зависимости микроструктуры кокса из гудрона от давления коксования представлен на рисунке 5 (б).

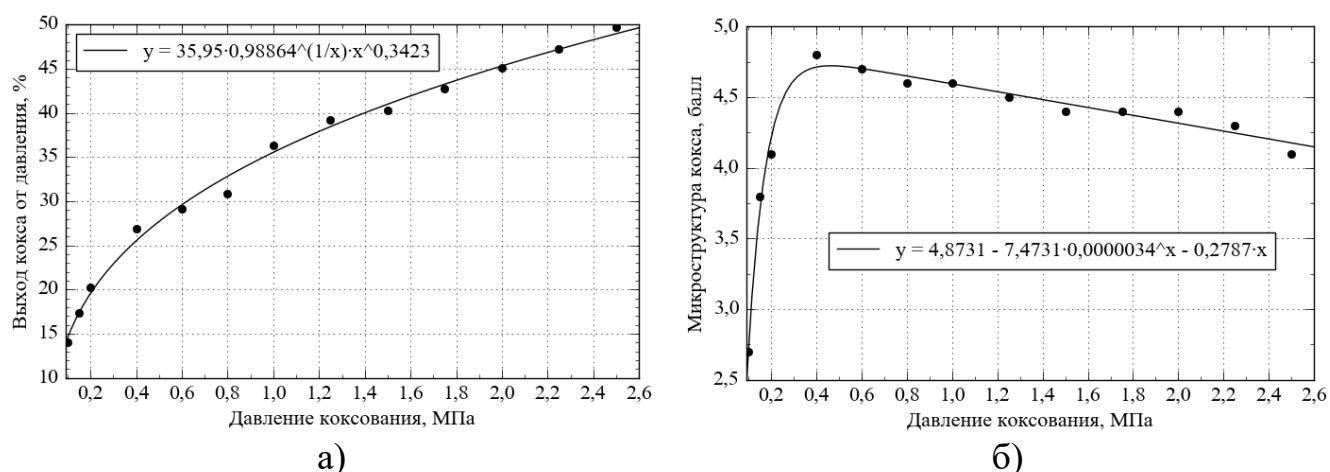


Рисунок 5 – Графики зависимости выхода и микроструктуры кокса из гудрона от давления коксования

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.

В разделе 3.3 приведено исследование влияния давления на выход и качество кокса из ТСП. 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.

Зависимость выхода кокса из ТСП от давления коксования описывается следующим уравнением: $y = a \cdot b^{1/x} \cdot x^c$, где $a = 41,6184$; $b = 0,9729$; $c = 0,2499$. График зависимости выхода кокса из ТСП от давления коксования представлен на рисунке 6 (а).

Показатели качества коксов из ТСП, полученных при давлениях 0,1-2,5 МПа приведены в таблице 4. Как следует из таблицы 4, наилучшая микроструктура кокса из ТСП (5,8 баллов) достигается при давлении коксования 0,8 МПа. Кроме того, при рабочем давлении установки замедленного коксования (0,4 МПа) из ТСП получается

кокс с оценкой микроструктуры – 5,4 балла и другими показателями качества, соответствующими ГОСТ 22898, что позволяет рассматривать ТСП как альтернативное сырье игольчатого кокса.

Зависимость микроструктуры кокса из ТСП от давления коксования описывается следующим уравнением: $y = a + b \cdot r^x + c \cdot x$, где $a = 6,2751$; $b = -3,2852$; $c = -0,8059$; $r = 0,0063$. График зависимости микроструктуры кокса из ТСП от давления коксования представлен на рисунке 6 (б).

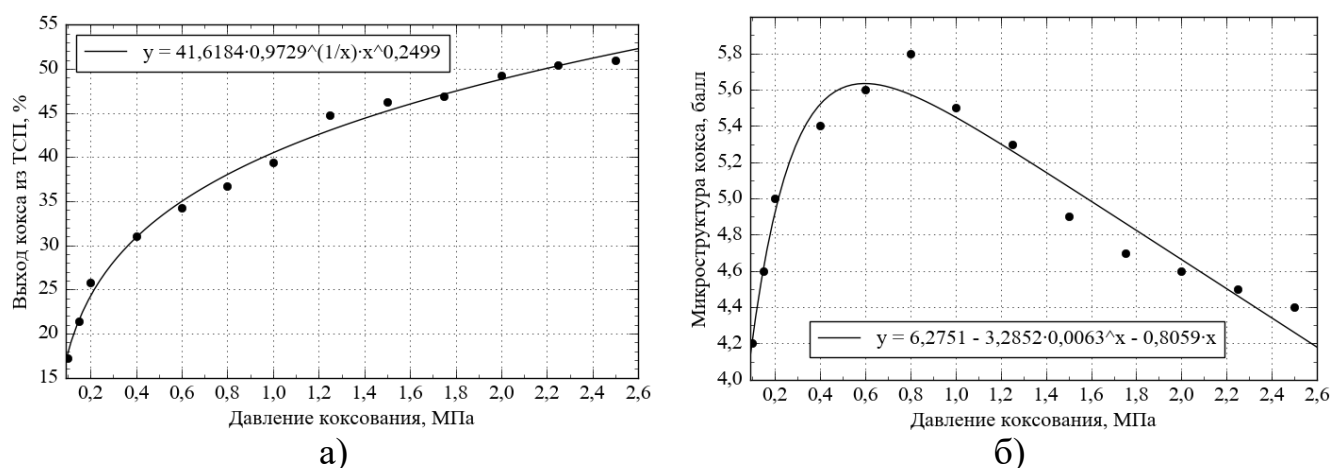


Рисунок 6 – Графики зависимости выхода и микроструктуры кокса из ТСП

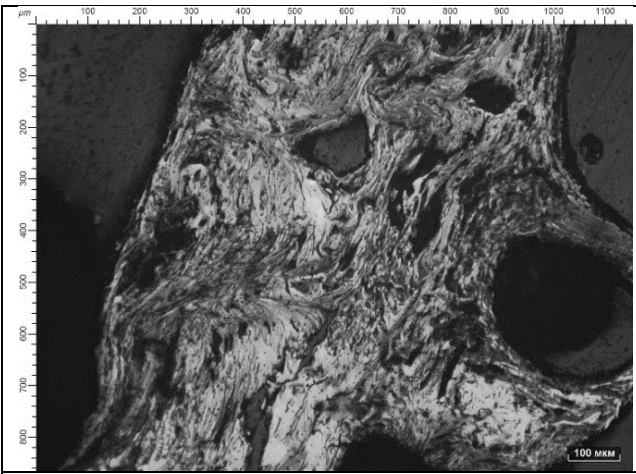
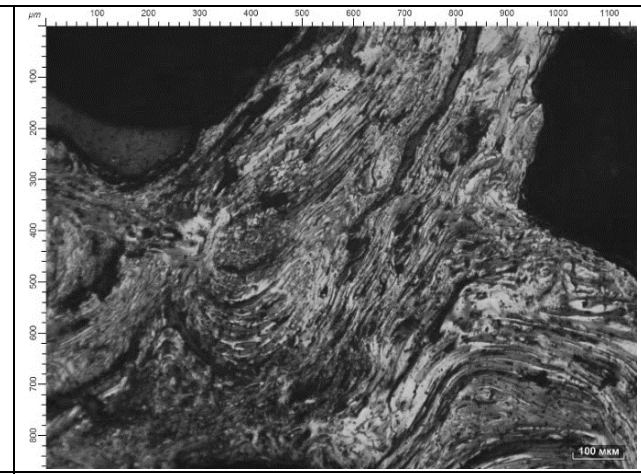
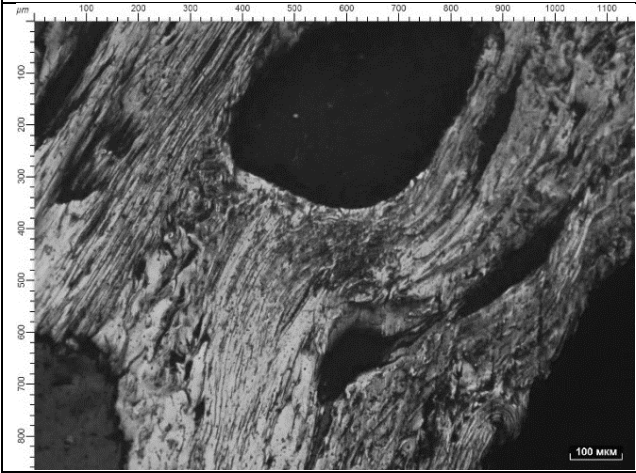
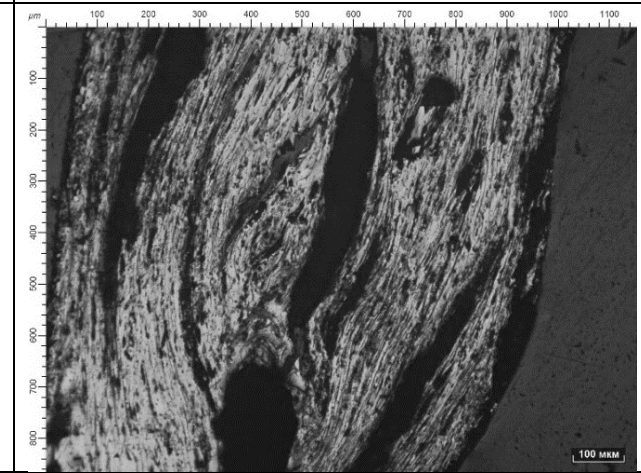
Установлено, что зависимость микроструктуры кокса, полученного из ТСП, от давления коксования имеет экстремальный характер с максимальной бальностью 5,8 баллов при 0,8 МПа, что соответствует игольчатой микроструктуре кокса. По-видимому, формированию такой структуры способствует наличие гибридных соединений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

Таблица 4 – Свойства коксов, полученных из ТСП при различном давлении

Показатели качества	Давление, МПа								
	0,10	0,20	0,40	0,80	1,00	1,25	1,50	2,00	2,50
Микроструктура, балл	4,2	5,0	5,4	5,8	5,5	5,3	4,9	4,6	4,4
Зольность, %	0,010	0,007	0,006	0,005	0,004	0,004	0,004	0,003	0,003
Выход летучих веществ, %	3,8	4,7	5,1	5,6	6,3	7,2	8,9	13,5	15,6
Содержание серы, %	0,12	0,10	0,09	0,08	0,08	0,08	0,07	0,06	0,06
Действительная плотность, г/см ³	1,79	1,97	2,10	2,12	2,09	2,05	1,98	1,89	1,84

В таблице 5 приведены преобладающие структурные составляющие микроструктуры кокса из ТСП, полученного при 0,80 МПа. Преобладающими структурными составляющими кокса из ТСП, полученного при 0,80 МПа, являются крупноволокнистая, мелкоигольчатая и среднеигольчатая, результирующая оценка микроструктуры данного кокса соответствует 5,8 баллам, что соответствует игольчатому коксу. ТСП можно рассматривать как альтернативный сырьевой источник игольчатого кокса при наличии соответствующего оборудования коксования.

Таблица 5 – 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, размер волокна 70-200 мкм, в поле зрения расположенных хаотически 6 баллов
	
среднеигольчатая структура, наличие групп ориентированных волокон, размер волокна 200-400 мкм 7 баллов	среднеигольчатая структура с большим размером волокон, размер волокна 400-600 мкм 8 баллов

В разделе 4 приведена многофакторная модель зависимости выхода кокса от свойств различного нефтяного сырья и давления коксования. Экспериментальные данные для исследования зависимости микроструктуры и выхода игольчатого кокса от свойств сырья различного состава и давления коксования получены в ходе серии из 59 опытов по коксованию различного нефтяного сырья. По результатам обработки экспериментальных данных получены следующие регрессионные полиномиальные модели:

уравнение математической модели для исследования зависимости выхода кокса от свойств сырья и давления коксования

$$y = a_0 + a_1 \cdot x_3 + a_2 \cdot x_4 + a_3 \cdot x_1 \cdot x_3 + a_4 \cdot x_1^2 + a_5 \cdot x_2^2 + a_6 \cdot x_4^2; \quad (1)$$

уравнение математической модели для исследования зависимости микроструктуры кокса от свойств сырья и давления коксования

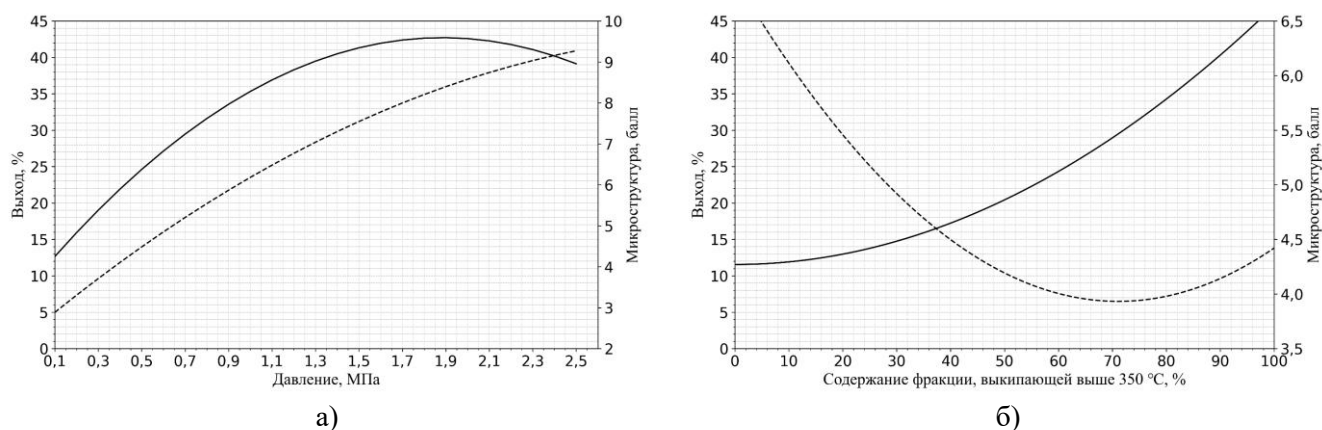
$$y = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_3 \cdot x_3 + a_4 \cdot x_4 + a_5 \cdot x_1 \cdot x_2 + a_6 \cdot x_1 \cdot x_3 + a_7 \cdot x_1 \cdot x_4 + a_8 \cdot x_2 \cdot x_4 + a_9 \cdot x_3 \cdot x_4 + a_{10} \cdot x_1^2 + a_{11} \cdot x_2^2 + a_{12} \cdot x_3^2 + a_{13} \cdot x_4^2 \quad (2)$$

Значения эмпирических коэффициентов приведены в таблице 7.

Таблица 7 – 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 измеренных значений с помощью критерия Фишера. 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. Графические зависимости выхода и микроструктуры кокса от свойств сырья и давления коксования приведены на рисунке 7.



- а) зависимость выхода и микроструктуры кокса от давления коксования при параметрах сырья: плотность – $1,0336 \text{ г/см}^3$, содержание фракции 350+, °С – 54 %, содержание асфальтенов – 4,33 %;
- б) зависимость выхода и микроструктуры кокса от содержания фракции 350+, °С в сырье при плотности сырья – $1,0336 \text{ г/см}^3$, содержании асфальтенов сырья – 4,33 %, давлении коксования 0,4 МПа

Рисунок 7 – График зависимости выхода и микроструктуры кокса от условий коксования и свойств сырья

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%, микроструктура кокса 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.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. 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.

2. 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.

3. Исследование продуктов коксования сланцесмоляного сырья/ А. С. Лаврова [и др.] // Кокс и химия. – 2020. – № 4. – С.40-45.

4. Коксование композиционного нефтяного остаточного сырья/ А. С. Лаврова [и др.] // Кокс и химия. – 2021. – № 2. – С.29-33.

5. Термолиз тяжелого газойля каталитического крекинга/ А. С. Лаврова [и др.] // Мир нефтепродуктов. – 2023. – №2. – С. 48-51.

6. Закономерности термолиза гудрона западно-сибирских нефтей / А. С. Лаврова [и др.] // НефтеГазоХимия. – 2023. – №3. – С.27-29.

7. Андриадис, В. Ю. Исследование продуктов коксования гудрона / В.Ю. Андриадис, А. С. Лаврова // Сборник тезисов VIII научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, в рамках мероприятий, посвященных 190-

летию со дня основания Технологического института (с международным участием) «Неделя науки-2018» (2–5 апреля 2018 г.) – СПб.: 2018. – С.99.

8. Лаврова, А. С. Исследование термического разложения гудрона в процессе коксования / А. С. Лаврова, Т. Р. Шарипова, В. В. Васильев // Сборник тезисов VIII научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, в рамках мероприятий, посвященных 190-летию со дня основания Технологического института (с международным участием) «Неделя науки-2018» (2–5 апреля 2018 г.) – СПб.: 2018. – С. 124.

9. Андриадис, В. Ю. Исследование нефтяного кокса в процессе коксования/ В. Ю. Андриадис, С. В. Дронов, А. С. Лаврова // Материалы научной конференции «Традиции и Инновации», посвященной 190-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 22-23 ноября 2018 г. – СПб.: 2018. – С.83.

10. Лаврова, А. С. Поиск сырьевых источников процесса коксования / А. С. Лаврова, В. В. Бессонов, М. Е. Леонтьева // Материалы научной конференции «Традиции и Инновации», посвященной 194-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) и работе в нем Д.И. Менделеева 30 ноября – 2 декабря 2022 г. – СПб: 2022. – С.97.

11. Лаврова, А. С. Закономерности термолиза гудрона западно-сибирских нефтей / А. С. Лаврова, В. В. Бессонов, М. Е. Леонтьева// XIII научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «НЕДЕЛЯ НАУКИ-2023» (с международным участием). 11-13 апреля 2023 г. – СПб.: 2023. – С.102.

12. Лаврова, А.С. Термолиз тяжелого газойля каталитического крекинга западно-сибирских нефтей / А.С. Лаврова, В.В. Бессонов, Н. Н. Плехно// XIII научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «НЕДЕЛЯ НАУКИ-2023» (с международным участием). 11-13 апреля 2023 г. – СПб.: 2023. – С. 103.

13. Лаврова, А. С. Программный комплекс для исследования зависимости выхода и микроструктуры кокса от условий коксования и свойств сырья / А. С.

Лаврова, Л. К. Абрамян // Материалы III Школы молодых ученых «Инновационные направления научно-практических разработок для переработки промышленных отходов», проводимой в рамках XIV научной конференции «Традиции и Инновации», посвященной 195-й годовщине образования СПбГТИ(ТУ), 15-16 ноября 2023 года. – СПб.: 2023. – С. 373.

