

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи



Рудко Вячеслав Алексеевич

**ВЛИЯНИЕ ВИДА СЫРЬЯ И ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА  
ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ НА ТЕХНОЛОГИЮ ПОЛУЧЕНИЯ  
НИЗКОСЕРНИСТЫХ СУДОВЫХ ТОПЛИВ И НЕФТЯНОГО КОКСА  
РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ**

05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук,  
профессор Кондрашева Н.К.

Санкт-Петербург – 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОСЕРНИСТЫХ СУДОВЫХ ОСТАТОЧНЫХ ТОПЛИВ. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ НА ВЫХОД ПРОДУКТОВ И СТРУКТУРУ НЕФТЯНЫХ КОКСОВ.....	12
1.1 Развитие требований к качеству судовых остаточных топлив .....	12
1.2 Технологии получения низкосернистых судовых остаточных топлив.....	15
1.2.1 Технология Shell получения судовых остаточных топлив косвенной гидрогенизацией нефтяных остатков.....	15
1.2.2 Технология Французского института нефти производства судового топлива прямой гидрогенизацией нефтяных остатков.....	18
1.2.3 Технология ExxonMobile получения судового остаточного топлива прямой гидрогенизацией нефтяных остатков.....	21
1.2.4 Технология ExxonMobile получения судового остаточного топлива косвенной гидрогенизацией нефтяных остатков.....	24
1.3 Процесс замедленного коксования нефтяного сырья с получением углеродных материалов и дистиллятных продуктов .....	28
1.4 Влияние параметров процесса замедленного коксования и последующей прокалки на выход и качество получаемых продуктов .....	31
1.5 Методы оценки состава и структуры нефтяных коксов из различных видов углеводородного сырья.....	40
1.5.1 Рентгенофлуоресцентный анализ для определения содержания серы и микроэлементного состава в нефтяных коксах .....	40
1.5.2 Морфология нефтяных коксов .....	43
Выводы к главе 1 .....	53
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА, СВОЙСТВ СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ ПРОЦЕССА ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ, КОМПОНЕНТОВ И ОБРАЗЦОВ СУДОВЫХ ОСТАТОЧНЫХ ТОПЛИВ .....	56
2.1 Объекты экспериментальных исследований .....	56
2.2 Разработка метода моделирования процесса замедленного коксования на лабораторной установке и прокалки нефтяного кокса.....	56
2.2.1 Принципиальная схема и метод проведения экспериментальных испытаний на лабораторной установке коксования .....	56
2.2.2 Метод прокалки нефтяного кокса .....	61
2.3 Методы определения физико-химических показателей качества и состава сырья, дистиллятов коксования, компонентов и образцов судовых топлив .....	61
2.3.1 Определение физико-химических показателей качества сырья, дистиллятов коксования, компонентов и образцов судовых топлив .....	61
2.3.2 Определение группового и индивидуального углеводородного состава дистиллятов коксования, компонентов судовых топлив методом хромато-масс-спектрометрии.....	66
2.3.3 Определение группового углеводородного состава нефтяных остатков.....	67

2.3.4	Определение микроэлементного состава в сырье и дистиллятах коксования.....	67
2.3.5	Определение индивидуального состава углеводородных газов коксования.....	68
2.4	Разработка метода оценки стабильности судовых остаточных топлив с использованием трехкомпонентной фазовой диаграммы.....	68
2.4.1	Правила построения трехкомпонентных фазовых диаграмм.....	68
2.4.2	Использование метода построения фазовых диаграмм для описания стабильности судовых остаточных топлив .....	70
2.4.3	Обоснование критериев выбора компонентного состава судовых остаточных топлив с использованием фазовых диаграмм.....	72
2.5	Физико-химические методы анализа показателей качества нефтяного кокса.....	73
2.6	Определение количественного содержания серы и микроэлементов в нефтяном коксе методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии .....	74
2.7	Микроструктурный анализ морфологии нефтяного кокса из декантояля методом сканирующей электронной микроскопии .....	75
2.8	Рентгеноструктурный анализ нефтяного кокса из гудрона, асфальта и декантояля.....	76
	Выводы к главе 2 .....	77
<b>ГЛАВА 3. КОКСОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ НА ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКЕ И АНАЛИЗ КАЧЕСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ ДИСТИЛЛЯТНЫХ ПРОДУКТОВ ..</b>		<b>78</b>
3.1	Анализ показателей качества сырья для проведения процесса замедленного коксования на лабораторной установке.....	78
3.2	Влияние параметров процесса коксования различных видов сырья на выход получаемых продуктов .....	80
3.3	Анализ углеводородного состава и показателей качества углеводородных газов и дистиллятов коксования гудрона, асфальта и декантояля .....	86
3.3.1	Анализ углеводородного и микроэлементного составов дистиллятов процесса коксования гудрона, асфальта и декантояля.....	86
3.3.2	Анализ физико-химических свойств дистиллятов коксования гудрона, асфальта и декантояля .....	90
3.3.4	Анализ состава углеводородных газов процесса коксования гудрона и асфальта .....	97
	Выводы к главе 3 .....	99
<b>ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЮ НЕФТЯНОГО КОКСА .....</b>		<b>102</b>
4.1	Влияние давления процесса замедленного коксования различных видов нефтяного сырья и последующей прокали нефтиного кокса на его физико-химические свойства .....	102
4.1.1	Влияние давления процесса замедленного коксования гудрона и асфальта на физико-химические свойства нефтяного кокса .....	102
4.1.2	Влияние давления процесса замедленного коксования декантояля и последующей прокали нефтиного кокса на его физико-химические свойства .....	104
4.2	Анализ влияния давления процесса коксования на содержание серы и микроэлементов в нефтяном коксе .....	106

4.2.1	Определение серы и микроэлементов в нефтяном коксе из асфальта .....	106
4.2.2	Анализ результатов влияния давления процесса коксования на содержание серы и микроэлементов в нефтяном коксе из гудрона, асфальта и декантойля .....	108
4.3	Влияние параметров процесса коксования гудрона, асфальта и декантойля и последующей прокалки нефтяного кокса на его тонкую структуру.....	109
4.3.1	Влияние параметров процесса коксования и последующей прокалки на тонкую структуру нефтяного кокса из декантойля.....	109
4.3.2	Влияние избыточного давления процесса коксования на тонкую структуру нефтяного кокса из гудрона и асфальта .....	115
	Выводы к главе 4 .....	116
ГЛАВА 5. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОСЕРНИСТЫХ СУДОВЫХ ОСТАТОЧНЫХ ТОПЛИВ И НЕФТЯНОГО КОКСА .....		119
5.1	Анализ показателей качества дистиллятных и остаточных фракций, используемых в качестве компонентов низкосернистых судовых остаточных топлив .....	119
5.2	Технология косвенной гидроконверсии получения низкосернистых судовых остаточных топлив с применением сернистых дистиллятов замедленного коксования .....	121
5.3	Технология получения низкосернистых судовых остаточных топлив с применением малосернистых дистиллятов коксования декантойля.....	126
5.4	Комплексная технология получения низкосернистых судовых остаточных топлив и нефтяного кокса различной структуры .....	129
5.5	Технико-экономический расчет получения низкосернистых судовых остаточных топлив .....	134
	Выводы к главе 5 .....	138
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....		141
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....		143
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....		144

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** В связи со Стратегией развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 года (распоряжение Правительства Российской Федерации от 22 декабря 2018 г. № 2914-р) в части создания новых технологий переработки нефти, относящейся ко второй группе значимых для страны полезных ископаемых (по количеству и качеству балансовых запасов минерального сырья в России), необходимо осуществить увеличение глубины переработки нефти и осуществлять комплексную модернизацию нефтеперерабатывающей промышленности. Для этого в ближайшей перспективе в России будет продолжаться прирост мощностей по процессам глубокой переработки углеводородного сырья.

Наиболее ликвидными процессами переработки углеводородного сырья являются термические или термодеструктивные процессы. В качестве наиболее востребованного термического процесса переработки нефтяного сырья выступает процесс замедленного коксования, который позволяет углубить переработку нефтеперерабатывающего завода вплоть до 90-98 % [1–3]. Суммарная загрузка установок замедленного коксования по сырью в России к 2020 году составит около 13,6 млн тонн [4], что больше чем в два раза превосходит мощности данного процесса в 2012 году [1].

Замедленное коксование – процесс переработки тяжёлого нефтяного сырья и высокоароматизированных дистиллятов, осуществляемый на нефтеперерабатывающем производстве, представляющий собой «замедленный» термолиз при температуре от 490 до 510 °С, протекающий под давлением до 0,55 МПа, целевым назначением которого может быть как производство нефтяного кокса различного назначения, так и суммы дистиллятов, в частности бензиновой фракции, легкого и тяжелого газойлей коксования. Последние два продукта широко используются в качестве компонентов дистиллятных и остаточных судовых топлив. Однако их использование в ближайшей перспективе будет ограничено экологическими требованиями.

Международной морской организацией в Приложении VI МАРПОЛ 73/78 к конвенции «Правила предотвращения загрязнения воздушной среды с судов» введены ограничения по выбросам окислов серы, азота, летучих органических соединений, озоноразрушающих веществ. Согласно конвенции, с 1 января 2015 года содержание соединений серы в судовом топливе не должно превышать 0,1 % масс. для районов SECA (SO<sub>x</sub> Emission Control Areas), а с 1 января 2020 года содержание серы для судового топлива, используемого во всех акваториях мирового океана, не должно превышать 0,5 % масс. Для получения низкосернистого судового топлива возможно использовать две основные модели производства – при помощи прямого и косвенного гидрооблагораживания. Под прямым гидрооблагораживанием понимается непосредственный процесс гидродесульфуризации, гидроочистки или гидрокрекинга нефтяных

остатков, а под косвенным – гидроочистка дистиллятов, выделенных из нефтяного сырья и их компаундирование с сернистыми компонентами.

Диссертационная работа выполнена в рамках базовой части государственных заданий Минобрнауки РФ по НИР №10.1850.2014/К «Новые способы подготовки и переработки жидких и твердых энергоносителей» и № 10.12855.2018/8.9 «Рациональное использование и глубокая переработка углеводородного сырья с получением судовых топлив и углеродных материалов»; Прикладных научных исследований, выполняемых при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014-2020 годы» в соответствии с Соглашением № 14.576.21.0088 о предоставлении субсидии по теме «Разработка технологий прямого и косвенного гидрооблагораживания мазута с получением судового топлива с улучшенными экологическими характеристиками» (уникальный идентификатор работ RFMEFI57617X0088). Тема диссертационной работы соответствует перечню приоритетных направлений развития науки, технологий и техники Российской Федерации №899 п.6 «Рациональное природопользование», утвержденном Указом Президента Российской Федерации от 7 июля 2011 г.

#### **Степень разработанности темы.**

К ведущим разработчикам низкосернистых судовых остаточных топлив методами прямой и косвенной гидрогенизации нефтяных остатков относятся такие крупнейшие лицензиары как Shell (Droubi D.F. др.) [5], ExxonMobile (Robinson C.E. и др. и Stern D.L. и др.) [6,7], IFP Energies Nouvelles (Weiss W. и Merdrignas I.) [8] и др., которые с 2013 года по настоящее время разрабатывают технологии получения этих топлив с содержанием серы до 0,5 % в связи с вводимыми новыми требованиями Международной морской организации. Исследованиями по влиянию основных параметров процесса замедленного коксования на выход и показатели качества получаемых продуктов из различных видов нефтяного сырья в последние десятилетия занимаются ученые из ведущих организаций России: Уфимского государственного нефтяного технического университета (г. Уфа), Института нефтехимпереработки (г. Уфа), Сибирского федерального университета Института нефти и газа (г. Красноярск), РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина (г. Москва), Томского государственного университета (г. Томск), Российского технологического университета (г. Москва). К международным исследованиям, в которых изучаются структура нефтяных коксов и влияние параметров коксования на ее образование, можно отнести труды следующих ученых: Mochida I. с сотр., Halim H.P. с сотр., Ibrahim H.A.H. с сотр., Heintz E.A. с сотр., Pysz R.W. с сотр., Legin-Kolar M и Ugrkovic D., а также др.

**Цель работы** заключается в разработке комплексной технологии получения стабильных низкосернистых судовых остаточных топлив косвенной гидрогенизацией с использованием

малосернистых дистиллятов коксования декантоля и сернистых дистиллятов коксования гудрона и асфальта и нефтяных коксов различной структуры на основании установления влияния основных технологических параметров и вида сырья коксования на выход и качество получаемых продуктов. Для реализации поставленной цели в диссертационной работе были решены следующие задачи:

1. Разработка лабораторной модели установки замедленного коксования углеводородного сырья на базе кафедры «Химических технологий и переработки энергоносителей» Санкт-Петербургского горного университета с возможностью варьирования основных технологических параметров процесса, их детектированием и отбором продуктов процесса для анализа их свойств;

2. Отбор и изучение физико-химических свойств углеводородного сырья, полученного из смеси западносибирских нефтей с промышленных установок НПЗ, для проведения лабораторных исследований процесса коксования – гудрона, асфальта и декантоля;

3. Отбор и изучение физико-химических свойств углеводородных дистиллятных и остаточных фракций, полученных на промышленных установках НПЗ, которые используются в качестве исходных компонентов для получения компонентов низкосернистых судовых остаточных топлив методом косвенной гидрогенизации;

4. Проведение серии лабораторных экспериментов по коксованию каждого из отобранных видов нефтяного сырья – гудрона, асфальта и декантоля с изменением основных технологических параметров процесса (избыточное давление и температура);

5. Определение показателей качества полученных на лабораторной установке дистиллятов коксования и нефтяных коксов с использованием стандартных и исследовательских физико-химических и спектральных методов анализа;

6. Определение влияния избыточного давления и температуры процесса коксования на выход и закономерности физико-химических превращений в углеводородных дистиллятах, а также морфологию нефтяных коксов, протекающих в процессе коксования различных видов нефтяного сырья – гудрона, асфальта и декантоля;

7. Разработка составов стабильных низкосернистых судовых остаточных топлив методом косвенной гидрогенизации с использованием полученных на лабораторной установке дистиллятов коксования различных видов нефтяного сырья – гудрона, асфальта и декантоля.

#### **Научная новизна:**

1. Установлено, что с повышением избыточного давления коксования от 0,15 до 0,55 МПа при конечной температуре процесса 500-510 °С межплоскостное расстояние  $d_{002}$  (определяющее среднюю высоту кристаллитов) как для сырых, так и для прокаленных при 1100 °С нефтяных коксов из декантоля уменьшается. С повышением температуры коксования декантоля от 480-488 до 500-510 °С при избыточном давлении 0,35 МПа межплоскостное расстояние  $d_{002}$

возрастает как для сырых, так и для прокаленных нефтяных коксов, а межплоскостное расстояние  $d_{100}$  (определяющее средний диаметр гексагональных слоев) уменьшается. Микроструктуру полученных образцов нефтяного игольчатого кокса после прокаливания при 1100 °С можно отнести к крупноволокнистой и мелкоигольчатой по ГОСТ 26132-84 и к поточной анизотропии доменов струнно-кругового характера, характеризующейся волокнистой структурой, нарушением целостности слоев и пористостью по классификации Pysz R.W, Hoff S.L. и Heintz E.A. Соотношение средней высоты кристаллитов  $L_c$  к среднему диаметру гексагональных слоев  $L_a$  для коксов из гудрона составляет около 0,8, для коксов из асфальта – 1,2, а для коксов из декантоля от 2,0 до 2,4.

2. Показано, что с увеличением давления коксования декантоля в интервале значений от 0,15 до 0,45 МПа при конечной температуре коксования 500-512 °С наблюдается увеличение содержания парафиновых углеводородов как нормального, так и изо- строения на 42,8 и 56,5 % соответственно; незначительный рост нафтеновых углеводородов с 0,34 до 1,24 % и снижение содержания ароматических углеводородов на 10,2 % в балансовой смеси легкого и тяжелого газойлей коксования; при увеличении давления коксования гудрона и асфальта с 0,15 до 0,35 МПа при конечной температуре процесса 500 °С происходит уменьшение содержания парафино-нафтеновых углеводородов в легком и тяжелом газойле коксования гудрона и асфальта, при этом в большей степени для тяжелого газойля из асфальта – на 6,3 %, для других фракций на 2,1-2,9 %; повышение содержания легких ароматических и снижение средних ароматических углеводородов в легком и тяжелом газойлях коксования гудрона и асфальта; повышение содержания тяжелых ароматических углеводородов и смол в легком и тяжелом газойлях коксования гудрона и асфальта.

3. Выявлено, что в процессе коксования декантоля при увеличении давления коксования от 0,15 до 0,55 МПа при конечной температуре 500-512 °С в балансовой смеси легкого и тяжелого газойлей коксования, содержащей серы 0,13-0,17 % масс., происходит уменьшение кинематической вязкости при 50 °С на 64,6 % и общего осадка после старения на 86,7 %. Полученная балансовая смесь газойлей является малосернистым компонентом, и в процессе селективного компаундирования с сернистыми остатками позволяет получить судовое остаточное топливо с содержанием серы до 0,50 % масс.

4. На основе изучения стабильности к образованию осадка со старением и основных физико-химических свойств различных топливных компаундов (плотности, вязкости, содержания серы) построена трехкомпонентная фазовая диаграмма и определены граничные условия стабильности и оптимального компонентного состава судовых остаточных топлив в соответствии с требованием ГОСТ 32510-2013.

### **Защищаемые научные положения:**

1. Установление влияния вида сырья (гудрон, асфальт и декантоиль) и параметров процесса коксования (температура, избыточное давление) на выход, качество и микроструктуру нефтяного сырого и прокаленного кокса, определяемую методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопией, и углеводородный состав и свойства дистиллятов.

2. Способ описания стабильности судовых остаточных топлив и определения граничных условий содержания основных компонентов в компаундах на основе значений содержания серы и осадка после старения, плотности и вязкости малосернистых и сернистых дистиллятных и остаточных углеводородных фракций с помощью трехкомпонентной фазовой диаграммы.

3. Обоснование критериев выбора компонентного состава и технологических параметров комплексного способа получения стабильных низкосернистых судовых остаточных топлив с содержанием серы до 0,5 % масс. методом косвенной гидрогенизации и замедленного коксования с использованием в качестве малосернистого компонента балансовой смеси легкого и тяжелого газойлей коксования из декантоиля, а в качестве сернистого – балансовой смеси легкого и тяжелого газойлей коксования из гудрона, асфальта, и нефтяного кокса мелковолокнистой и игольчатого кокса крупноволокнистой и мелкоигольчатой микроструктуры.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Для реализации поставленной цели и решения задач использовалась лабораторная база кафедры «Химических технологий и переработки энергоносителей», отдела аналитических исследований Санкт-Петербургского горного университета, лаборатории кафедры «Технологии нефти и газа» Уфимского государственного нефтяного технического университета, отдела фундаментальных исследований АО «Института нефтехимпереработки». Использованы физико-химические и спектральные методы анализа жидкофазных и твердофазных объектов исследования: хромато-масс-спектрометрия, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, рентгенофазовая порошковая дифрактометрия. Разработан ряд методик для исследовательских испытаний, в том числе: метод коксования на лабораторной установке Санкт-Петербургского горного университета; метод оценки стабильности низкосернистых судовых остаточных топлив с использованием трехкомпонентной фазовой диаграммы; метод определения серы и микроэлементов в нефтяном коксе без предварительного озоления образцов с применением метода добавок с использованием рентгенофлуоресцентной спектрометрии.

**Достоверность полученных результатов** работы основывается на применении стандартных методов определения физико-химических свойств объектов исследования. Аналитические приборы, используемые для проведения диссертационных исследований, поверены с применением ГСО. Воспроизводимость результатов анализов по исследовательским методикам испытаний оценивалась при двукратной-трехкратной повторяемости экспериментов.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Выявлен ряд закономерностей физико-химических превращений в углеводородных дистиллятах и изменении морфологии нефтяных коксов, протекающих в процессе коксования различных видов нефтяного сырья (гудрон, асфальт, декантойль) с изменением технологических параметров процесса (избыточного давления и температуры) в исследуемом интервале значений. Разработана лабораторная установка замедленного коксования углеводородного сырья «УЗК-1» в Санкт-Петербургском горном университете. Разработан комплексный способ получения нефтяных коксов различной структуры и стабильных низкосернистых судовых остаточных топлив с использованием малосернистых дистиллятов коксования декантойля и сернистых дистиллятов коксования гудрона и асфальта; предложены составы этих топлив с содержанием серы до 0,5 % масс., отвечающие требованиям ГОСТ 32510-2013 «Топлива судовые. Технические условия» и международного стандарта ISO 8217:2017.

**Личный вклад соискателя** состоит в анализе отечественных и зарубежных литературных источников, подготовке совместно с научным руководителем и реализации проекта лабораторной установки замедленного коксования в Санкт-Петербургском горном университете, разработке и отработке методики коксования на данной установке. Автор принимал непосредственное участие в каждом эксперименте по коксованию нефтяного сырья на лабораторной установке, описанном в диссертационной работе; в прокаливании нефтяных коксов, полученных из декантойля; изучении тонкой структуры нефтяных коксов методом сканирующей электронной микроскопии. Участвовал в обработке результатов дифрактометрического анализа всех полученных в работе образцов нефтяных коксов, включая расчет размера кристаллитов  $L_c$  и  $L_a$ ; определении индивидуального и группового углеводородного состава дистиллятов коксования декантойля методом хромато-масс-спектрометрии; разработке метода оценки стабильности низкосернистых судовых остаточных топлив с использованием трехкомпонентной фазовой диаграммы. Совместно с научным руководителем принимал участие в разработке способов получения низкосернистых судовых топлив из малосернистых дистиллятов коксования декантойля и сернистых дистиллятов коксования гудрона и асфальта. Автор принимал участие в написании, оформлении и опубликовании всех результатов работы в журналах из перечня ВАК и журналов, входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science.

**Апробация результатов.** Основные положения и результаты диссертационной работы представлялись и обсуждались на следующих конкурсах и конференциях: II «Международном научном форуме молодых ученых «Наука будущего - наука молодых» – секция «Химия и химические технологии» (г. Севастополь, 2015 г.) [9]; Конкурсе грантов для студентов вузов, расположенных на территории Санкт-Петербурга, аспирантов вузов, отраслевых и

академических институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга – *победитель конкурса* (г. Санкт-Петербург, 2015 г.); Круглом столе в рамках «XX Санкт-Петербургской Ассамблеи молодых ученых и специалистов» (г. Санкт-Петербург, 2015 г.) [10]; Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2016» (г. Уфа, 2016 г.) [11,12]; 11 Freiberg – St. Petersburger Kolloquium junger Wissenschaftler (TU Bergakademie Freiberg, г. Фрайберг, Германия, 2016 г.) [13]; III, IV и V Международной научно-технической конференции «Наукоемкие технологии функциональных материалов» – *дважды лучший доклад* (г. Санкт-Петербург, 2016, 2017 и 2018 гг.) [14–18]; Полуфинале программы «УМНИК»: «Инновационные проекты в сфере высоких технологий», проводимой в рамках VIII научно-технической конференции студентов, аспирантов, молодых ученых «Неделя науки – 2018» (г. Санкт-Петербург, 2018 г.) [19]; Финальном отборе программы УМНИК Фонда содействия инновациям – *победитель программы* (г. Санкт-Петербург, 2018 г.).

Результаты исследований, описанные в диссертационной работе, опубликованы в 18 научно-технических работах, из которых 10 входят в перечень рецензируемых научных изданий ВАК и в международные базы цитирования Scopus и Web of Science, и 1 патент.

Автор выражает глубокую благодарность и признательность научному руководителю, д.т.н., профессору, заведующей кафедрой «Химических технологий и переработки энергоносителей» Санкт-Петербургского горного университета Наталье Константиновне Кондрашевой, начальнику отдела научно-методического обеспечения исследований д.х.н., профессору Владимиру Глебовичу Поварову, к.т.н. Д.О. Кондрашеву, к.т.н. М.Ю. Назаренко, Р.Р. Коноплину, И.О. Деркунскому, К.И. Смышляевой, Р.Р. Габдулхакову, А.А. Шайдулиной, В.С. Шаклеиной, А.С. Ивкину, Р.Е. Луконину за продолжительную совместную работу и научно-исследовательскую деятельность.

# ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОСЕРНИСТЫХ СУДОВЫХ ОСТАТОЧНЫХ ТОПЛИВ. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ НА ВЫХОД ПРОДУКТОВ И СТРУКТУРУ НЕФТЯНЫХ КОКСОВ

## 1.1 Развитие требований к качеству судовых остаточных топлив

Судовыми топливами называются многокомпонентные смеси углеводородных продуктов прямой или глубокой переработки нефтяного сырья. По своему назначению все виды судовых топлив можно классифицировать на остаточные (высоковязкие) топлива (marine residual fuels) и дистиллятные (маловязкие) топлива (marine distillate fuels) (классификация по ГОСТ 32510-2013 и ISO 8217:2017).

Остаточные судовые топлива получают компаундированием остатков прямой перегонки нефти и продуктов вторичных процессов с добавлением среднедистиллятных фракций прямой перегонки нефти. Дистиллятные судовые топлива представляет собой смесь среднедистиллятных фракций прямой перегонки и вторичных процессов, которые используются в средне- и высокооборотных дизельных двигателях и газотурбинных установках.

К данным видам топлив, вырабатываемых в России, относятся флотские мазуты Ф-5 и Ф-12, изготавливаемые в соответствии с ГОСТ 10585 «Топливо нефтяное. Мазут. Технические условия», моторные топлива для средне- и малооборотных дизелей ДТ и ДМ по ГОСТ 1667 «Топливо моторное для среднеоборотных и малооборотных дизелей. Технические условия». Также к судовым топливам относится судовое маловязкое топливо по ТУ 38.101567 «Топливо маловязкое судовое» и судовое высоковязкое топливо по ТУ 38.1011314 «Топливо судовое высоковязкое Э», которые прошли государственные испытания в стендовых и эксплуатационных условиях и допущены к применению в судовых энергетических установках. Однако на сегодняшний день основным документом, в котором закреплены физико-химические требования ко всем видам судовых топлив является ГОСТ 32510-2013 «Топлива судовые. Технические условия», который был разработан на основе международного стандарта ISO 8217:2012, и включает в себя требования к 4 маркам дистиллятного и к 11 маркам остаточного топлива.

Следующие виды котельного топлива, т.е. используемого в котлах и энергетических установках, обычно котируются на международных рынках нефтепродуктов для применения в качестве судовых [20]:

- ИФО 380 – среднее котельное топливо (intermediate fuel oil) с максимальной вязкостью 380 мм<sup>2</sup>/с при 50 °С;
- ИФО 180 – среднее котельное топливо (intermediate fuel oil) с максимальной вязкостью 180 мм<sup>2</sup>/с при 50 °С;

- LS 380 – низкосернистое ( $< 1,5 \%$ ) среднее котельное топливо (low-sulfur intermediate fuel oil) с максимальной вязкостью  $380 \text{ мм}^2/\text{с}$  при  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- LS 180 – низкосернистое ( $< 1,5 \%$ ) среднее котельное топливо (low-sulfur intermediate fuel oil) с максимальной вязкостью  $180 \text{ мм}^2/\text{с}$  при  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- MDO – морское дизельное топливо (marine diesel oil), представляющее собой смесь тяжелых газойлей, которая может содержать очень небольшие количества темных нефтепродуктов, но с низкой вязкостью до  $12 \text{ мм}^2/\text{с}$ , из-за чего ее не нужно нагревать для использования в двигателях внутреннего сгорания;
- MGO – морской газойль (marine gasoil) – данный вид топлива эквивалентен котельному топливу № 2 (по стандарту ASTM D 396, США), изготовленному только из дистиллята.

Следующие характеристики относятся к числу основных параметров, нормируемых по ГОСТ 32510-2013 «Топлива судовые. Технические условия» (ISO 8217:2017):

- Вязкость является одним из важнейших физических показателей судовых топлив, определяющих качество распыливания, смесеобразования и сгорания топлива.
- Плотность является косвенной характеристикой химических свойств и фракционного состава топлива.
- Содержание серы является характеристикой коррозионноактивной составляющей топлива. Кроме того, выбросы оксидов серы отрицательно сказываются на окружающей среде.
- Температура вспышки определяет пожарную безопасность и зависит от температуры кипения, испаряемости судового топлива.
- Кислотное число является характеристикой содержания органических кислот, образующихся в результате окисления кислородом воздуха.
- Общий осадок характеризует стабильность топлива, способность не образовывать осадок при хранении.
- Коксуемость характеризует неполное сгорание топлива и образование нагар.
- Повышенное содержание ванадия в топливах, способствует коррозии судовых энергетических установок. Коррозионно-активное вещество  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Данное вещество находится в полужидком состоянии при температуре выше  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  [21], и тогда оно катализирует процесс окисления металла кислородом и, одновременно, растворяет продукты окисления, способствуя новому взаимодействию кислорода с металлом [22]. Высокотемпературная коррозия ванадия усиливается натрием, попадающим в топливо с забортной морской водой [21]. Вместе они образуют соединение  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  (ванадилванадат натрия), который плавится при  $625 \text{ }^\circ\text{C}$ , и реагирует с окисной пленкой железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) на поверхности металла, разрушая ее [23].

Требования к физико-химическим показателям качества и эксплуатационным свойствам судовых остаточных топлив, регламентируемых ГОСТ 32510-2013 приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Требования к показателям качества судовых высоковязких топлив по ГОСТ-32510

Наименование показателя	Норма для марки										
	RMA	RMB	RMD	RME	RMG				RMK		
	10	30	80	180	180	380	500	700	380	500	700
Вязкость при 50 °С, мм <sup>2</sup> /с, не более	10	30	80	180	180	380	500	700	380	500	700
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup> , не более	920	960	975	991	991				1010		
“Расчетный индекс CCAI, не более	850	860	860	860	870				870”		
“Массовая доля серы, % , не более	2,0 (1,5)”										
Температура вспышки, °С, не ниже	61,0	61,0	61,0	61,0	61,0				61,0		
Содержание H <sub>2</sub> S, мг/кг, не более	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00				2,00		
Кислотное число, мг КОН/г, не более	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5				2,5		
Осадок со старением, % масс, не более	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10				0,10		
Коксовый остаток, % масс, не более	2,50	10,00	14,00	15,00	18,00				20,00		
Температура текучести, °С, не выше:											
зимой	0	0	30	30	30				30		
летом	6	6	30	30	30				30		
Содержание воды, % об., не более	0,30	0,50	0,50	0,50	0,50				0,50		
Зольность, %, не более	0,040	0,070	0,070	0,070	0,100				0,150		
Содержание, мг/кг, не более											
- V	50	150	150	150	350				450		
- Na	50	100	100	50	100				100		
- Al + Si	25	40	40	50	60				60		

Актуальной задачей в области производства и применения судовых топлив по всему миру на сегодняшний день является снижение содержания серы в дистиллятных и остаточных марках в соответствии с действующими международными требованиями [24,25].

Первые попытки по ограничению выбросов загрязнений с судов были предприняты Международной морской организацией в 1996 году [26].

В марте 2009 года США и Канада объявили о создании Североамериканской зоны контроля за выбросами (SO<sub>x</sub> Emission Control Areas – SECA) и выступали за сокращение содержания серы в судовом топливе, применяемом в этой зоне.

С 1 января 2015 года вступило в силу Приложение VI МАРПОЛ 73/78 к Конвенции «Правила предотвращения загрязнения атмосферы с судов», в котором зафиксированы основные экологические требования по выбросу загрязнений с судов, и касаются ограничения по содержанию серы и азота [27]. В данном Приложении Международная морская организация требует сокращения содержания серы в судовом топливе, как дистиллятном, так и остаточном, применяемом в этих зонах SECA до 0,1 %, а в открытом море – до 0,5 % уже к 1 января 2020 года [27].

## **1.2 Технологии получения низкосернистых судовых остаточных топлив**

Наиболее сложным, с точки зрения соблюдения экологического стандарта по содержанию серы, является разработка технологии получения низкосернистых судовых остаточных топлив, поскольку большая часть серы и сероорганических веществ в процессах нефтепереработки из сырой нефти переходит именно в кубовые продукты – базовые компоненты тяжелых бункерных топлив. В связи с этим, исследователями по всему миру предлагаются технологии получения судовых остаточных топлив с улучшенными экологическими свойствами, при этом выделяются две основные модели их производства – при помощи прямого и косвенного гидрооблагораживания тяжелых нефтяных остатков. Под прямым гидрооблагораживанием понимается непосредственный процесс гидродесульфуризации, гидроочистки или гидрокрекинга тяжелых нефтяных остатков, а под косвенным – компаундирование малосернистых (гидроконвертированных и негидроконвертированных) и сернистых компонентов, в том числе продуктов термодеструктивной переработки нефтяных остатков.

### **1.2.1 Технология Shell получения судовых остаточных топлив косвенной гидрогенизацией нефтяных остатков**

В 2015 году нефтяной компанией Shell (Нидерланды-Великобритания) предложена технология получения судового топлива с низким содержанием серы методом косвенной гидрогенизации нефтяных остатков [5]. По данной технологии, топливная композиция должна включать от 50 до 90 % масс. углеводородного остатка (сернистый компонент) и от 10 до 50 %

масс. оставшихся компонентов, которые выбираются из числа негидроочищенных и гидроочищенных (малосернистых) углеводородных компонентов, а также из их комбинации. Полученные составы судового топлива могут содержать серы примерно до 0,1 % масс.

В качестве примеров приведено 106 составов, каждый из которых включает как минимум один из двух типов мазутов в качестве остаточного углеводородного компонента (сернистого компонента): АТВ (1) и АТВ (2) (atmospheric tower bottoms). В качестве негидроочищенного углеводородного компонента (малосернистого), может быть использован нефтепродукт из следующей группы: тяжелый остаток каталитического крекинга (slurryoil), пиролизный газойль («pygas oil»), легкий цикловый газойль (LCO), остаток термического крекинга (thermaltar) и парафины I группы (slackwax). Гидроочищенный углеводородный компонент (малосернистый), может быть выбран из группы, состоящей из LCO с содержанием серы до 400 wppm («400 LCO»), гидроочищенного LCO, который содержит серы до 15 wppm («15 LCO»), дизельной фракции с ультранизким содержанием серы от 10 до 15 wppm (ULSD) и остатка гидрокрекинга (hydrowax). Характеристика базовых компонентов для получения судовых топлив приведена в таблице 1.2 [5].

Таблица 1.2 – Характеристика исходных компонентов для получения судовых топлив [5]

Наименование компонента	Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	Содержание серы, wppm	Температура застывания, °С	Температура вспышки, °С	Вязкость при 50 °С, сСт
АТВ (1)	910	1000	45	124	165
АТВ (2)	941	1130	-2	207	880
Slurry Oil	1093	4000	0	100	800
Pygas Oil	960	1000	0	80	10
LCO	989	1590	-15	80	10
Thermal Tar	1026	5000	6	66	1213
Slack Wax	814	32	35	60	10
400 LCO	880	400	-15	88	2
15 LCO	959	15	-18	61	2
ULSD	860	15	0	60	2
Hydrowax	838	100	39	210	18

Компонентный состав и показатели качества некоторых образцов судовых остаточных топлив, полученных по технологии Shell (102-106) приведены в таблице 1.3 [5].

Таблица 1.3 – Компонентный состав и характеристика некоторых образцов судовых остаточных топлив, полученных по технологии Shell [5]

Показатель качества по ISO 8217	Метод	102	103	104	105	106
Марка по ISO 8217	-	RMB 30	RMB 30	RMB 30	RMD 80	RMD 80
Мазут АТВ (1), % масс.	-	20	32	30	30	30
Мазут АТВ (2), % масс.	-	32	32	40	50	55
Slarry Oil, % масс.	-	5	2	0	0	0
ULSD, % масс.	-	43	34	30	20	15
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	ASTM D4052	889,3	890,6	892,3	903,2	907,0
Вязкость при 50 °С, сСт	ASTM D445	21,16	13,77	27,03	52,88	62,65
Содержание серы, % масс.	ASTM D4294	0,094	0,092	0,082	0,089	0,100
Содержание воды, % об.	ASTM D95	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Температура вспышки, °С	ASTMD93 Proc. B (Automatic)	64,5	69,5	71,5	80,5	85,0
Температура застывания, °С	ASTM D97	-21	-6	12	6	12
Общий осадок после старения, % масс.	ASTMD4870 Proc. B	0,02	0,01	0,02	0,01	<0,01
Содержание золы, % масс.	ASTMD482	0,030	0,030	0,033	0,049	0,041
Содержание V, ppm (мг/кг)	IP 501	<1	1	1	1	1
Содержание Na, ppm (мг/кг)		8	11	12	11	14
Содержание Al, ppm (мг/кг)		6	6	1	<1	1
Содержание Si, ppm (мг/кг)		12	15	13	27	10
Содержание Ca, ppm (мг/кг)		73	69	85	116	114
Содержание Zn, ppm (мг/кг)		1	1	2	3	1
Содержание P, ppm (мг/кг)		<1	<1	1	2	1
Коксуемость (микрометод), % масс.	ASTMD4530	2,58	2,70	2,75	3,57	3,78
Кислотное число, мг KOH/г	ASTMD664	1,16	1,22	1,49	1,88	2,19
Содержание H <sub>2</sub> S, ppm (мг/кг)	IP 570	0,00	0,00	0,00	<0,01	<0,40
Расчетный индекс ароматизации	ISO-FDIS 8217	790,3	800,3	788,7	788,6	789,9

Составы судового топлива в смесях 102-106 по своим характеристикам позволяют, при необходимости, отнести их к спецификациям, которые регулируют качество судового остаточного топлива по ISO 8217: 2017 – RMA 10, RMB 30 и RMD 80.

## 1.2.2 Технология Французского института нефти производства судового топлива прямой гидрогенизацией нефтяных остатков

Французским институтом нефти (IFP ENERGIES NOUVELLES) в 2016 году был предложен процесс для производства судового топлива из мазута методом прямой гидрогенизации нефтяных остатков [8]. Способ получения топлива типа тяжелого мазута, которое может быть использовано в качестве судового топлива, заключается в использовании тяжелого углеводородсодержащего сырья, имеющего содержание серы, по меньшей мере, 0,5 % масс., температуру начала кипения по меньшей мере 350 °С и температуру конца кипения по меньшей мере 450 °С. Сам процесс включает в себя следующие стадии: гидроочистку в неподвижном слое, промежуточное разделение и стадию гидрокрекинга, включающую по меньшей мере один реактор «гибридного» типа.

На рисунке 1.1 представлена схема получения судового топлива, включающая зону гидроочистки, зону разделения отходящего потока из зоны гидроочистки, зону гидрокрекинга, зону разделения отходящего потока из зоны гидрокрекинга и зону очистки / разделения остатка, содержащегося в тяжелой фракции гидрокрекинга.

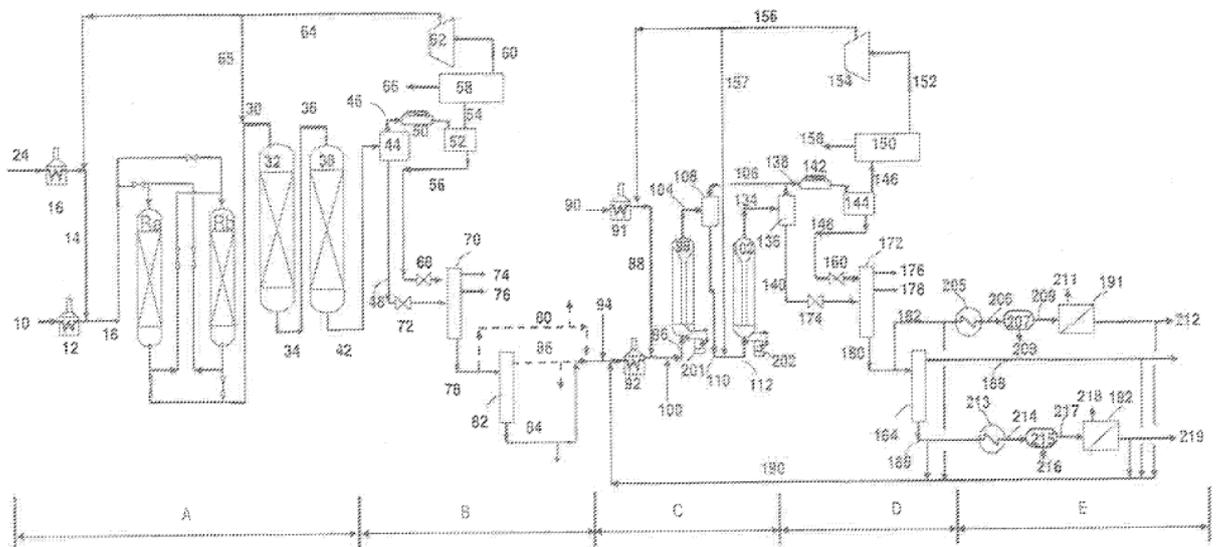


Рисунок 1.1 – Принципиальная схема получения судового топлива из мазута по технологии IFP ENERGIES NOUVELLES [8]

На рисунке 1.2 представлена схема получения судового топлива, в которой по сравнению со схемой на рисунке 1.1 упрощена зона разделения отходящего потока после гидроочистки.

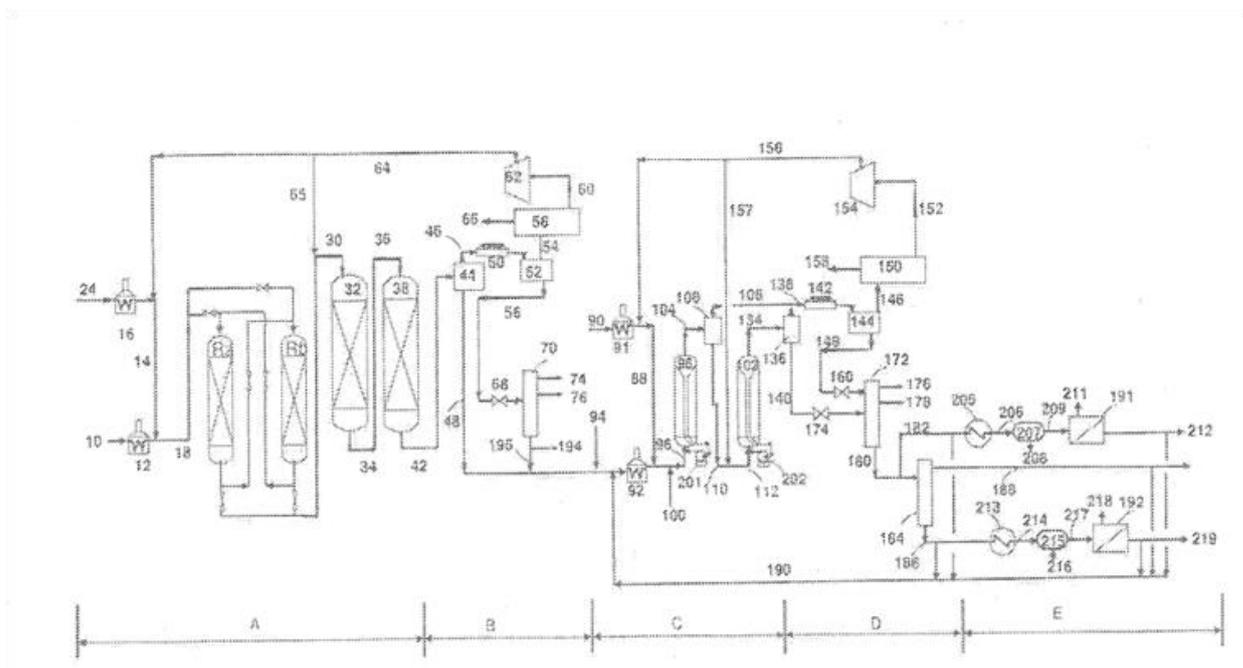


Рисунок 1.2 – Принципиальная схема получения судового топлива из мазута с упрощенной зоной разделения отходящего потока после гидроочистки по технологии

IFP ENERGIES NOUVELLES [8]

На рисунках 1.1 и 1.2 границы технологических блоков представлены следующим образом: «А» обозначает зону гидроочистки; «В» обозначает зону разделения потока из зоны гидроочистки; «С» обозначает зону гидрокрекинга; «Д» обозначает зону разделения выходящего потока из зоны гидрокрекинга, а «Е» обозначает зону обработки остатка [8].

Кипящий слой является псевдооживленным слоем твердой фазы катализатора в газожидкостной смеси, в котором частицы катализатора имеют размер от 0,5 до 1,5 мм, предпочтительно – от 0,8 мм до 1,2 мм и еще более предпочтительно от 0,9 до 1,1 мм. Гибридный слой соответствует кипящему слою, в котором осуществляется дополнительный впрыск диспергированного катализатора [8].

«Диспергированный» катализатор, который представляет собой сульфидный катализатор, предпочтительно содержащий по меньшей мере один из следующих элементов: Мо, Fe, Ni, W, Со, V, Ru. Эти катализаторы обычно монометаллические или биметаллические (например, благородный элемент группы VIII В (Со, Ni, Fe) и элемент группы VI В (Мо, W). В качестве таких катализаторов могут быть использованы порошки гетерогенных твердых веществ (такие как природные минералы, сульфат железа и т. д.), а также на базе водорастворимых веществ, таких как фосфоромолибденовая кислота, молибдат аммония или смесь оксида Мо или оксида Ni с водным раствором аммиака [8].

В качестве примера получения судового топлива Французский институт нефти предлагает применить разработанную схему для переработки вакуумного остатка нефти марки Ural (Ural VR). Данный остаток содержит 87,0 % масс. соединений, выкипающих при температуре

выше 520 °С, имеет плотность 9,5 °API и содержит серы в количестве 2,72 % масс. Выходы и содержание серы в каждой полученной фракции после гидрокрекинга с разделением на фильтре Pall® и выдержкой и последующим разделением приведены в таблице 1.4 [8].

Таблица 1.4 – Выход и содержание серы в продуктах гидрокрекинга (% масс.) [8]

Наименование показателя	(а) Гидроочистка в неподвижном слое + (б) разделение на фильтре Pall® + (в) гидрокрекинг в 2 р-рах с кипящим слоем (423/431 °С)		(а) Гидроочистка в неподвижном слое + (б) разделение с выдержкой + (в) гидрокрекинг в 2 р-рах с кипящим слоем (423/431 °С)	
	Выход, %	Содержание S, %	Выход, %	Содержание S, %
NH <sub>3</sub>	0,7	0	0,7	0
H <sub>2</sub> S	2,7	94,12	2,7	94,12
C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> (газ)	4,0	0	4,1	0
Нафта (н.к.-150 °С)	9,3	0,02	9,9	0,02
Дизель (150-350 °С)	24,6	0,05	25,5	0,05
Вакуумный дистиллят (350-520 °С)	31,5	0,28	32,4	0,29
Вакуумный остаток (выше 520 °С)	29,3	0,47	26,7	0,49

Для получения судового топлива компоненты, произведенные на различных стадиях смешивают в следующем соотношении [8]:

150-350 °С	2 % масс.;
350-520 °С	41 % масс.;
фр. выше 520 °С	57 % масс.

Таким образом получают судовое топливо, имеющее содержание серы 0,40 % масс. и вязкость 375 сСт при 50 °С. Кроме того, содержание осадка после старения составляет для него менее 0,1 % масс. Ввиду этих анализов данное топливо подходит для создания бункерного судового остаточного топлива, относящегося к классу RMG 380, рекомендованному Международной морской организацией для применения за пределами зон SECA на период 2020-2025 годов [8].

### **1.2.3 Технология ExxonMobile получения судового остаточного топлива прямой гидрогенизацией нефтяных остатков**

Компанией ExxonMobile (США) в 2015 году предложена технология получения низкосернистого судового бункерного топлива с прямой гидрогенизацией вакуумного остатка [6]. Способ получения композиции бункерного топлива с низким содержанием серы включает: гидроочистку подаваемого потока вакуумного остатка в присутствии водорода на катализаторе гидроочистки, чтобы уменьшить серу до значений, не превышающих 1500 ppm, без существенного крекинга вакуумного остатка; и последующее смешение гидроочищенного вакуумного остатка с первым дизельным погоном, в количестве не более чем примерно 10 % об., и со вторым дизельным погоном, в количестве не более чем примерно 40 % об. При этом поток вакуумного остатка имеет от около 1000 до 10000 ppm серы, первый дизельный погон имеет не более чем примерно 20 ppm серы, а второй дизельный погон имеет не более чем примерно 10 ppm серы.

В качестве примера предлагается следующий вариант получения бункерного топлива, приведенный на рисунке 1.3. Вакуумный остаток с высоким содержанием серы (например, примерно от 0,5 до 0,8 % масс.), фракционированный из сырой нефти и обладающий свойствами, описанными в таблице 1.5, подают со скоростью 106 м<sup>3</sup>/ч на установку гидроочистки, реактор которой загружен имеющимся на рынке глиноземным катализатором для гидроочистки, с металлами группы VIB / группы VIII (например, NiMo). В блоке гидроочистки вакуумный остаток подвергают гидроочистке для удаления большей части серы, например в количестве от 80 до 95 % масс. При гидроочистке используется водородсодержащий газ, содержание водорода в котором составляет около 80,6 %. Процесс протекает, например, при давлении около 101 бар и, например, при температуре около 378 °С. Эквивалентная изотермическая температура (EIT) может быть между примерно 315 °С и 455 °С, например, между примерно 360 °С и 395 °С. Общее давление составляет от около 90 бар до 150 бар, например, около 120 бар [6].

Продукт с блока гидроочистки представляет собой некрекированный гидроочищенный вакуумный остаток (таблица 1.6), являющийся сырьем установки каталитического крекинга (FCC). По окончании процесса гидроочистки полученный некрекированный вакуумный остаток содержит от около 0,12 % масс. до 0,14 % масс. серы. По меньшей мере, часть этого некрекированного гидроочищенного вакуумного остатка может быть отведена от установки FCC для смешения с первым дизельным погоном и вторым дизельным погоном (таблица 1.7), для получения бункерного топлива, содержащего около 1000 ppm серы, с кинематической вязкостью при 50 °С около 380 сСт. При этом по меньшей мере от 40 % об. до 100 % об. Судового бункерного топлива может состоять из некрекированного, гидроочищенного вакуумного остатка [6].

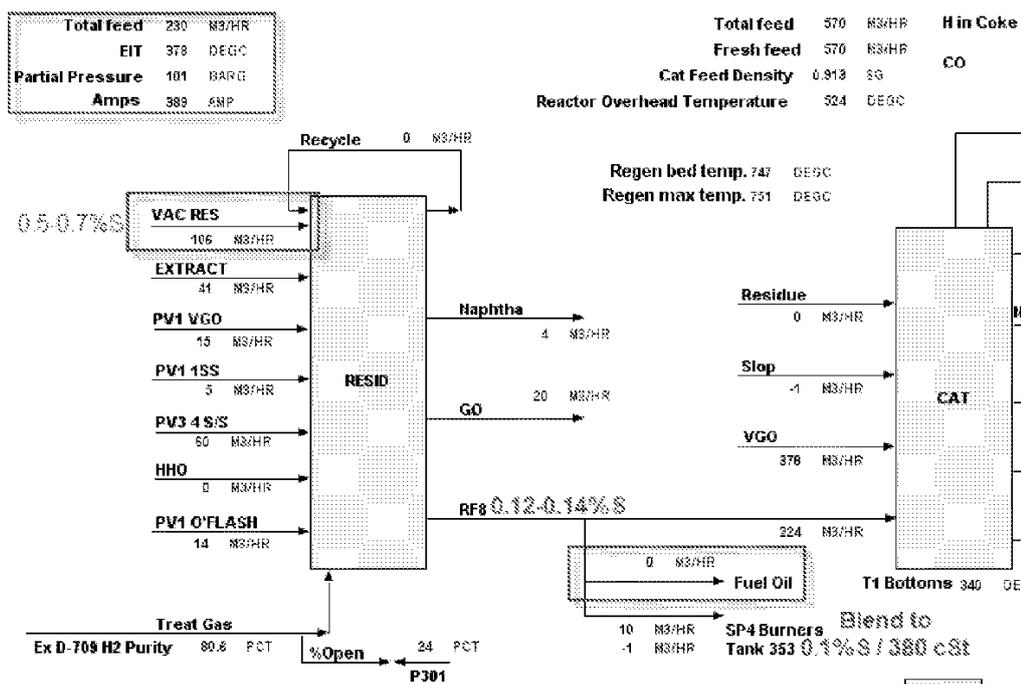


Рисунок 1.3 – Принципиальная схема получения судового бункерного топлива прямой гидрогенизацией нефтяных остатков по технологии ExxonMobil [6]

Таблица 1.5 – Характеристика типичного вакуумного остатка [6]

Наименование показателя	Интервал возможных значений	Усредненное значение
Содержание серы, % масс.	0,5-0,8	0,65
Содержание азота, ppm	3000-3700	3375
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	900-1000	962
Вязкость при 50 °С, сСт	400-550	497
Коксуемость по Конрадсону, % масс.	4-7	6,4
Фракционный состав, °С		
-температура начала кипения	265-360	305
-5% выкипает при	360-410	378
-10% выкипает при	410-430	397
-50% выкипает при	490-520	504
-95% выкипает при	560-785	758
- температура конца кипения	785-840	801

Таблица 1.6 – Характеристика некрекированного гидроочищенного вакуумного остатка [6]

Наименование показателя	Усредненное значение
Содержание серы, wppm	1280
Вязкость при 50 °С, сСт	442
Температура застывания, °С	24
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	945
Содержание воды, % об.	< 0,5
Содержание золы при 550 °С, % масс.	< 0,010
Коксуемость (микрометод), % масс.	4,99
Общий осадок, % масс.	< 0,1
Температура вспышки, °С	> 180
Расчетный индекс ароматизации CCAI	808
Кислотное число, мг КОН/г	2,5
Содержание, мг/кг:	
Al+Si	8
Ca	3
Na	2
Ni	2000
V	4

Таблица 1.7 – Характеристика первого и второго дизельного погонов [6]

Наименование показателя	Первый дизельный погон		Второй дизельный погон	
	Интервал возможных значений	Усредненное значение	Интервал возможных значений	Усредненное значение
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	800-900	866,3	800-900	830
Температура помутнения, °С	5-8	6,8	- 25-0	- 21,0
50 % выкипает при температуре, °С	280-350	321,9	200-290	264,1
Температура вспышки, °С	70-110	105	50-70	60
Содержание серы, wppm	5-40	20	2,3-13	7,3
Вязкость при 50 °С, сСт	1-10	4	1-10	5

После смешения гидроочищенного вакуумного остатка с первым и вторым дизельными погонами могут быть получены бункерные топлива следующего компонентного состава (% об.):

63: 27: 10 («базовая смесь»); 50: 40:10 («легкая смесь»); 60: 40: 0 («средняя смесь»); 70: 20: 10 («тяжелая смесь»). Отдельные характеристики полученных композиций судового бункерного топлива показаны в таблице 1.8 [6].

Таблица 1.8 – Характеристика полученных композиций судовых бункерных топлив [6]

Наименование показателя	Базовая смесь	Легкая смесь	Средняя смесь	Тяжелая смесь
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	926,5	911,8	926,1	935,9
Расчетный индекс ароматизации CCAI	807	805	806	809
Содержание серы, wppm	958	781	915	1080
Вязкость при 50 °С, сСт	78,03	33,5	77,14	133,3
Температура вспышки, °С	97	95	91	100
Кислотное число, мг КОН/г	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Общий осадок, % масс.	0,01	0,02	0,01	0,03
Коксуемость (микрометод), % масс.	5,9	4,5	5,3	6,4
Температура застывания, °С	-3	-15	0	0
Содержание воды, % об.	0,10	0,05	0,10	0,05
Содержание золы, % масс.	0,008	0,004	0,020	<0,001
Содержание V, Ni, Al, Si, Ca, Zn, P, мг/кг	≤ 4	≤ 3	≤ 6	≤ 5

#### 1.2.4 Технология ExxonMobil получения судового остаточного топлива косвенной гидрогенизацией нефтяных остатков

В 2013 году компанией ExxonMobil была предложена технология получения низкосернистого судового бункерного топлива, основанная на использовании некрекированных гидроочищенных вакуумных газойлей (сырья каталитического крекинга) и уменьшении содержания остаточных компонентов в конечной композиции методом косвенной гидрогенизации нефтяных остатков [7].

Способ заключается в контактировании потока вакуумного газойля (сырья каталитического крекинга), содержащего серы по меньшей мере 2000 wppm, например, 7500 wppm, с водородсодержащим газом в присутствии катализатора гидроочистки при эффективных условиях гидроочистки, таким образом, чтобы продукт содержал серы не более 5000 wppm, например не более 1000 wppm, а температура застывания была не менее 7 °С и кинематическая вязкость при 50 °С – не менее 12 сСт, при этом продукт не был подвержен крекированию; при необходимости некрекированный продукт смешивают с 0-70 % об. других

компонентов, выбранных из числа модификаторов вязкости, депрессантов температуры застывания, модификаторов смазывающей способности, антиоксидантов и их комбинаций для получения судовой бункерной топливной композиции, содержащей некрекированный продукт, имеющий: не более 5000 wppm серы, например не более 1000 wppm; не более 25 % об. остаточных компонентов, выбранных из вакуумного остатка, атмосферного остатка, висбрекинг-остатка, деасфальтизированного вакуумного остатка, тяжелого остатка каталитического крекинга и их комбинаций; менее 50 % об. остаточных компонентов, крекированных компонентов с НПЗ или их смеси; кинематическую вязкость при 50 °С от 12 до 50 сСт, плотность при 15 °С от 900 до 940 кг/м<sup>3</sup>, температуру застывания от 7 до 45 °С и расчетный индекс углеродной ароматизации не выше 850 [7].

Композиция судового бункерного топлива с низким содержанием серы содержит: от 30 до 100 % об. некрекированного гидроочищенного вакуумного газойля с содержанием серы не более 1000 wppm, температурой застывания по меньшей мере 5 °С и кинематической вязкостью при температуре 50 °С не менее 15 сСт; и до 70 % об. других компонентов, выбранных из модификаторов вязкости, депрессантов температуры застывания, модификаторов смазывающей способности, антиоксидантов и их комбинаций, где композиция судового бункерного топлива с низким содержанием серы будет иметь не более 1000 wppm серы; не более 25 % об. остаточных компонентов, выбранных из вакуумного остатка, атмосферного остатка, висбрекинг-остатка, деасфальтизированного вакуумного остатка, тяжелого остатка каталитического крекинга и их комбинаций; менее 50 % об. остаточных компонентов, крекированных компонентов с НПЗ или их смеси; кинематическую вязкость при температуре 50 °С от 12 до 50 сСт, плотность при 15 °С от 900 до 940 кг/м<sup>3</sup>, температуру застывания от 7 до 45 °С, и расчетный индекс углеродной ароматизации не выше 850 [7].

В качестве примера вакуумный газойль, обладающий свойствами, описанными в таблице 1.9, подается на установку для гидроочистки (перед каталитическим крекингом), которая загружается имеющимся в продаже катализатором гидроочистки на оксиде алюминия с металлами группы VIB или VIII (например, NiMo) [7].

Таблица 1.9 – Характеристика типичного вакуумного газойля [7]

Наименование показателя	Интервал возможных значений	Усредненное значение
Содержание серы, % масс.	0,8-2,5	1,8
Содержание азота, wppm	800-1900	1280
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	900-950	924
Коксуемость по Конрадсону, % масс.	0,25-0,90	0,50

Наименование показателя	Интервал возможных значений	Усредненное значение
Фракционный состав, °С		
- температура начала кипения	225-265	247
- 5% выкипает при	290-330	311
- 50% выкипает при	425-465	443
- 95% выкипает при	545-585	560
- температура конца кипения	590-635	608
Содержание Ni, мг/кг	0,1-2,0	0,6
Содержание V, мг/кг	0,2-4,0	2,9

В блоке гидроочистки вакуумный газойль подвергается гидрообработке для удаления большей части серы (не менее 80 % масс., например, не менее 90 или 95 % масс.) при следующих условиях: WABT (weighted average bed temperature - средневзвешенная температура слоя) между 315 и 455 °С, например, между примерно 375 и 420 °С; общее давление от 3,4 до 20,7 МПа (изб.), например около 5,0 МПа (изб.); парциальное давление водорода от 2,1 до 20,7 МПа (изб.); скорость газообразного водородного продукта от 500 до 5000 scf/bbl (стандартных кубических футов газа на баррель нефти), например, около 2000 scf/bbl, и LHSV (объемная скорость подачи сырья) от примерно 0,2 до 10 ч<sup>-1</sup>, например около 0,5 ч<sup>-1</sup> [7].

Продукт с установки гидроочистки представляет собой некрекированный гидроочищенный вакуумный газойль (таблица 1.10) перед подачей на установку каталитического крекинга (FCC). По меньшей мере, часть этого некрекированного гидроочищенного вакуумного газойля (от 30 до 100 % об.) может быть отведена от установки каталитического крекинга в состав судового бункерного топлива, при этом в состав подается выборочно один или несколько других компонентов [7].

Таблица 1.10 – Характеристика некрекированного гидроочищенного вакуумного газойля [7]

Наименование показателя	Усредненное значение
Содержание серы, wppm	580
Вязкость при 50 °С, сСт	35
Вязкость при 100 °С, сСт	7,1
Температура застывания, °С	33
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	902
Содержание воды, % об.	0,05

Наименование показателя	Усредненное значение
Содержание золы при 550 °С, % масс.	< 0,010
Коксуемость (микрометод), % масс.	< 0,10
Общий осадок, % масс.	0,01
Температура вспышки, °С	> 70
Расчетный индекс ароматизации CCAI	797
Смазывающая способность, мкм	191
Кислотное число, мг КОН/г	< 0,01
Содержание, мг/кг:	
Si	< 1
Al	< 1
Al+Si	< 2

Некрекированный гидроочищенный вакуумный газойль смешивается с тяжелым остатком каталитического крекинга (крекированным продуктом) в соотношении компонентов 88 % об. и 12 % об соответственно. Индивидуальные характеристики каждого компонента, а также полученного состава судового бункерного топлива представлены в таблице 1.11 [7].

Таблица 1.11 – Характеристика исходных компонентов и смеси судового топлива [7]

Наименование показателя	Вакуумный газойль	Тяжелый остаток каталитического крекинга	Судовое бункерное топливо
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	902	1030	917
Содержание серы, wppm	580	~ 3500	~ 930
Вязкость при 50 °С, сСт	35	60	37
Температура застывания, °С	33	15	~ 31
Содержание Al+Si, мг/кг	~ 0	~ 500	~ 60

Несколько образцов некрекированного гидроочищенного вакуумного газойля в количестве от 70 до 100 % об. смешивали с тяжелым цикловым газойлем (heavy cycle oil (HCO) - дистиллят FCC) в количестве от 0 до 30 % об. с образованием судового бункерного топлива. Отдельные характеристики гидроочищенного вакуумного газойля и чистого тяжелого циклового газойля, а также их смеси (образцы 6A-D, представляющие судовые бункерные топливные композиции), показаны ниже в таблице 1.12 [7].

Таблица 1.12 – Характеристика исходных компонентов и смесей судового топлива [7]

Образцы	Содержание		Вязкость при 50 °С, сСт	Температура застывания, °С	Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>
	гидроочищенного вакуумного газойля, % масс.	тяжелого циклового газойля, % масс.			
6А	100	0	~ 25	~ 36	~ 900
6В	~ 90	~ 10	~ 20	~ 36	~ 905
6С	~ 80	~ 20	~ 15	~ 33	~ 910
6D	~ 70	~ 30	~ 12	~ 30	~ 915
НСО	0	100	~ 3	~ - 9	~ 930

Полученные образцы судовых остаточных топлив можно отнести к маркам RMB 30, однако при этом значение их температуры застывания должно быть снижено.

### **1.3 Процесс замедленного коксования нефтяного сырья с получением углеродных материалов и дистиллятных продуктов**

В ближайшей перспективе в России будет продолжаться прирост мощностей по процессам переработки тяжелого нефтяного сырья, наиболее ликвидным из которых является термический процесс замедленного коксования, который позволяет углубить переработку нефтеперерабатывающего завода до 90-98 % [1–3]. Суммарная загрузка установок замедленного коксования по сырью в России к 2020 году составит около 13,6 млн. тонн [4]. При помощи данного процесса возможно не просто увеличивать объем выпускаемых светлых (бензин, керосин, дизельное топливо) и темных (судовые и котельные топлива) нефтепродуктов, но и расширить ассортимент товарной продукции углеродными материалами, такими как нефтяной кокс, коксующая добавка, нефтяной пек. Нефтяной кокс – это высокоуглеродистый продукт реакций уплотнения и термополиконденсации тяжелого нефтяного сырья остаточного или дистиллятного характера, на молекулярном уровне характеризующийся наличием протокристаллических и аморфных составляющих различных модификаций углеродных соединений со сложной архитектурой полидисперсных пор [28].

Наиболее востребованным в производстве является игольчатый кокс, представляющий собой углеродный материал с наиболее развитой анизотропией волокон [29]. Он применяется для производства графитовых электродов сверхвысокой мощности (ultra-high-power) (UHP). Игольчатый кокс получают из тяжелого дистиллятного сырья с низким содержанием серы и металлов, которое состоит из большого количества полициклических ароматических углеводородов (3, 4 и 5 ароматических колец) и имеет низкое содержание асфальтенов [30]. Такое

сырье в процессе карбонизации через образование мезофазы (или цианосфер) превращается в углеродный анизотропный материал с микрокристаллической игольчатой структурой. Микрокристаллическая структура игольчатого кокса важна, так как все физические свойства углеродного материала зависят от нее. 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 [30].

Приблизительно только четверть [31] всего производимого за рубежом нефтяного кокса подвергается прокаливанию и используется для изготовления анодов и электродов (рисунок 1.4).

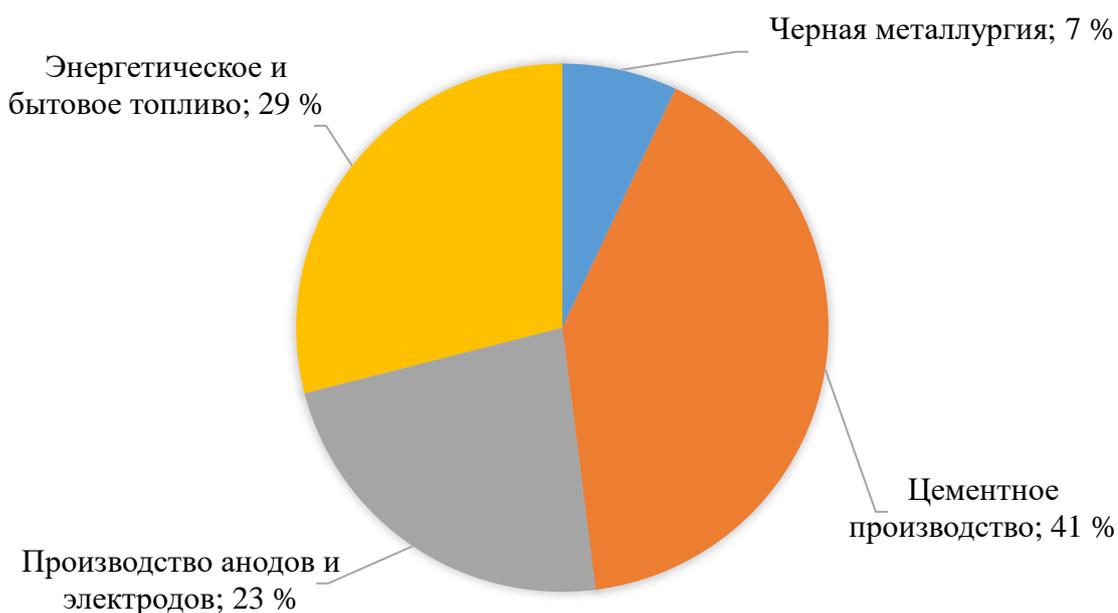


Рисунок 1.4 – Структура потребления нефтяного кокса в мире [31]

В качестве углеводородного сырья для производства нефтяного кокса игольчатой структуры в мировой практике используются дистиллятные крекинг-остатки малосернистых или гидроочищенных газойлевых фракций прямой перегонки или вторичного происхождения; декантоили – тяжелые газойли каталитического крекинга, освобожденные от каталитической пыли с современных установок каталитического крекинга типа FCC (fluid catalytic creaking); тяжелые смолы пиролиза с производства моноолефинов; очищенные от хинолиннерастворимых компонентов мягкие пеки из каменноугольных смол. Объединяет все эти виды углеводородного сырья – высокая ароматичность, достаточно высокие значения коксуемости, низкая зольность и содержание серы (таблица 1.13) [32].

К коксу игольчатой структуры применяются жесткие требования, поскольку графитовые электроды, получаемые из данного продукта должны выдерживать высокие температуры,

хорошо проводить электрический ток и быть механически прочными [33]. В таблице 1.14 приведены сравнительные характеристики игольчатого и анодного кокса.

Таблица 1.13 – Типовые свойства сырья для производства нефтяного игольчатого кокса [32]

Наименование показателя	Дистиллятный крекинг-остаток	Декантойль	Тяжелая смола пиролиза	Мягкий пек очищенной каменноугольной смолы
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,044-1,076	1,014-1,044	1,044-1,085	1,17-1,28
Коксуемость, % масс.	15-20	3-4	15-20	20-35
Содержание серы, % масс.	0,4-0,6	0,3-0,6	0,1-0,4	0,2-1,0
Содержание азота, % масс.	0,05-0,10	0,05-0,10	0,10-0,15	0,2-1,0
Зольность, % масс.	< 0,02	0,03-0,05	< 0,01	< 0,03
Содержание асфальтенов, % масс. ( $\beta$ -фракция, нераст. в С <sub>7</sub> )	10-20	1-6	8-18	10-20
Содержание $\alpha$ -фракции (нерастворимые в бензоле), %	< 0,2	-	-	0,2-1,0
Содержание $\alpha_1$ -фракции (нерастворимые в хиолине), %	-	-	-	0,0-0,2
Фракционный состав, °С:				
н.к.	320-350	280-350	240-280	220-280
50 % выкипает	430-460	400-450	300-350	460-490

Таблица 1.14 – Характеристики игольчатого и анодного кокса

Показатели качества	Игольчатый кокс	Анодный кокс
Удельное электросопротивление, мкОм·м	4,0-6,0	7,0-11,0
Предельная прочность при изгибе, МПа	8,0-13,0	6,5-9,5
Объемная плотность г/см <sup>3</sup>	1,65-1,75	1,54-1,64
Содержание серы, %масс	0,38-0,46	1,5-2
Зольность, %	0,01-0,06	0,6
Массовая доля общей влаги, %	0,02-0,1	0,5

Высокое содержание серы в коксе приводит к растрескиванию электродов, полученных из данного кокса. Связи C-S обладают высокой термостабильностью даже при температурах прокаливания до 1350 °С. Когда температура повышается до 1400 и 1500 °С, связи рвутся и вызывают растрескивание [33]. В процессе работы электроды потрескаются и ослабнут. Избыток тепла разрушает структурную целостность углеродного тела.

Важной характеристикой игольчатого кокса является коэффициент термического расширения [30], поскольку, электроды, получаемые из игольчатого кокса, испытывают высокие тепловые нагрузки. Анизотропный (игольчатый) кокс обладает низким коэффициентом термического расширения, это позволяет выдерживать тепловые удары и не разрушаться при их воздействии. Слои изотропного кокса, испытывая тепловой удар, расширяются друг против друга и разрушаются. Кроме того, игольчатый кокс обладает низкой зольностью, влагосодержанием и высокой удельной плотностью 2,1-2,15 г/см<sup>3</sup>.

Проекты по разработке и модернизации (реконструкции) УЗК принадлежат как отечественным, так и зарубежным компаниям. К современным лицензиарам процесса замедленного коксования можно отнести Foster Wheeler, Chevron, Conoco Phillips, АО «Институт нефтехимпереработки» и др. Однако, на сегодняшний день весь потребляемый объем игольчатого кокса в России экспортируется из-за рубежа. В таблице 1.15 приведены основные производители игольчатого кокса.

Таблица 1.15 – Основные производители игольчатого кокса

Компания	Страна	Вид сырья
Conoco Phillips Limited	США и Великобритания	Нефтяное
Seadrift Coke L.P.	США	Нефтяное
КОА	Япония	Нефтяное
C-Chem Co Ltd	Япония	Каменноугольная смола
Petrocoke (IOMO)	Япония	Нефтяное
Mitsubishi Corp	Япония	Каменноугольная смола

#### **1.4 Влияние параметров процесса замедленного коксования и последующей проковки на выход и качество получаемых продуктов**

Закономерности физико-химических превращений нефтяных коксов в процессе замедленного коксования устанавливались в работах Сюняева З.И. [34,35] и его учеников. В этих работах рассматриваются и обобщаются результаты о склонности углеводородов различного

типа к образованию надмолекулярных структур, фазовых переходах нефтяных многокомпонентных систем, способах промышленного регулирования свойств конечных газообразных, жидкофазных и твердофазных продуктов, областях их применения.

В работе [36] Хайрудинов И.Р. и др. проводили исследования возможности увеличения производства малосернистого нефтяного кокса из остатков западносибирских нефтей на предприятии ПАО «Газпромнефть-ОНПЗ», в том числе влияние избыточного давления коксования, равного 0,10 и 0,35 МПа на выход и качество кокса. Проведенные исследования на лабораторной установке показали, что процесс, осуществляемый при избыточном давлении в лабораторном реакторе, равном 0,10 и 0,35 МПа моделирует процесс коксования в промышленных реакторах при избыточном давлении – 0,35 и 0,55 МПа. Результаты определения выхода продуктов лабораторного коксования гудрона и качества полученного кокса приведены в таблицах 1.16 и 1.17.

Таблица 1.16 – Выход продуктов при коксовании гудрона [36]

Давление, МПа (изб.)	Выход продуктов коксования, % масс.		
	Кокс	Дистиллят	Газ + потери
0,10	22,6	64,5	12,9
0,35	27,0	57,9	15,1

Таблица 1.17 – Показатели качества сырых коксов из гудрона [36]

Давление, МПа (изб.)	Содержание, % масс.			
	Серы	Летучих	Ванадия	Никеля
0,10	1,38	5,1	0,0300	0,0150
0,35	1,55	5,4	0,0250	0,0180

С повышением избыточного давления от 0,10 до 0,35 МПа возрастает выход кокса на 4,4 %, снижается выход суммы дистиллятов на 6,6 % и повышается выход газа (с учетом потерь) на 2,2 %. При этом содержание серы в коксе возрастает на 0,17 %, летучих веществ на 0,3 %, ванадия уменьшается на 50 ppm, а никеля, наоборот, возрастает на 30 ppm.

В работе [37] Андропов М.О. и др. проводили комплексное исследование термолиза сибирского усредненного мазута марки М-40 плотностью при 20 °С, равной 979,6 кг/м<sup>3</sup> с содержанием серы 0,844 % на лабораторной установке. В частности, было исследовано влияние избыточного давления, равного 0,01 и 0,20 МПа, при температурных режимах – 420 °С и 450 °С на выход кокса при термолизе (таблица 1.18).

Таблица 1.18 – Результаты термолиза с получением кокса [37]

Давление, МПа (изб.)	Температура, °С	Выход продуктов, %			Время, ч
		Кокс	Дистиллят	Газ	
0,01	420	8,28	76,67	15,05	12,0
	450	8,40	77,18	15,42	10,0
0,20	420	10,06	74,71	15,23	14,0
	450	9,56	73,71	16,73	13,5

С увеличением избыточного давления от 0,01 до 0,20 МПа возрастает выход кокса на 1,78 % при температуре 420 °С и на 1,16 % – при 450 °С, при этом время термолиза варьируется в интервале от 10 до 14 часов. Выход дистиллятов с увеличением давления уменьшается, а углеводородных газов, наоборот возрастает при равных температурах термолиза.

В работе [38] приведены исследования по влиянию вида нефтяных остатков, полученных на Атырауском нефтеперерабатывающем заводе, – мазута, полугудрона и гудрона при коксовании в лабораторном реакторе на выход (таблица 1.19) и качество (таблица 1.20) сырых коксов при избыточном давлении 0,20 МПа, времени коксования 2,0-2,5 часа, отсчитываемого с момента появления паров в приемнике до окончания опыта, проводимого при температуре 460-470 °С с последующим поднятием температуры до 550-600 °С для подсушки и выдерживанием в течении 30 минут.

Таблица 1.19 – Выход продуктов (% масс.) при коксовании остатков Атырауского НПЗ [38]

Продукты коксования	Сырье коксования		
	Мазут	Полугудрон	Гудрон
Жирный газ	8,9	8,7	7,9
Бензин	15,4	14,7	13,1
Легкий газойль	39,6	37,5	38,6
Тяжелый газойль	25,0	23,4	21,2
Сырой кокс	9,7	14,2	17,9
Потери	1,7	1,5	1,3

С утяжелением сырья коксования в сыром коксе уменьшается выход летучих веществ от 7,8 % при коксовании мазута до 7,1 % при коксовании гудрона, содержание серы и микроэлементов (ванадия, железа и кремния), наоборот, растет. Также возрастает зольность сырых коксов с утяжелением сырья коксования при одинаковых термобарических условиях процесса.

Таблица 1.20 – Показатели качества сырых коксов из остатков Атырауского НПЗ [38]

Показатели	Сырье коксования		
	Мазут	Полугудрон	Гудрон
Выход летучих веществ, % масс.	7,8	7,4	7,1
Содержание, % масс.:			
- Серы	1,02	1,07	1,11
- Ванадия	0,021	0,022	0,025
- Железа	0,026	0,027	0,030
- Кремния	0,012	0,011	0,016
Зольность, %	0,23	0,26	0,29
Действительная плотность (после прокалки), г/см <sup>3</sup>	2,07	2,08	2,08

Харитонов Е.Ю. и др. в работе [39] проводили исследования коксования тяжелых остатков различного происхождения. Коксование проводили на лабораторной установке при температуре 500 °С и давлении 3,5-7,0 кгс/см<sup>2</sup> при продолжительности процесса 20-40 часов со скоростью нагрева реактора 1 °С/мин. Были исследованы 8 видов сырья, в том числе 2 образца гудрона и 1 асфальта. Выход кокса при коксовании гудронов составил 26,7-28,8 %, а при коксовании асфальта – 37,5 %. При этом содержание серы в первом случае изменилось с 1,38-1,47 % в сырье до 1,20-1,22 % в сыром коксе, а во втором – с 1,69 до 1,33 %. В работе авторы также определили микроструктуру на оптическом и электронном микроскопах по ГОСТ 26132-84 «Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры», результаты которой составили 4-5 баллов для сырых коксов, полученных из гудронов и асфальта.

В работе Терентьевой В.Б. и др. [40] представлены результаты исследований влияния предварительной механохимической активации тяжелого нефтяного сырья (мазута, гудрона) на выход продуктов их коксования. Однако, было определено влияние вида сырья в том числе и на выход продуктов коксования без предварительной механохимической активации. Коксование сырья проводилось при температуре 500 °С и давлении 0,35 МПа на лабораторной установке. Загрузка сырья составляла 150 г. В качестве тяжелого нефтяного сырья были использованы образцы мазута – ООО «ПО «Жиришинефтеоргсинтез» (образец 1) и АО «Газпромнефть – Московский НПЗ» (образец 2) и гудрон с ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез» (образец 3). Показатели качества сырья коксования приведены в таблице 1.21.

Таблица 1.21 – Характеристика сырья коксования до механохимической активации [40]

Показатель	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Коксуемость, % масс.	9,01	9,15	18,44
Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	0,9478	0,9684	0,9800
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм <sup>2</sup> /с	35,69	37,21	-
Температура начала кипения, °С	280	290	475
Выход фракций, % масс.:			
н.к. - 350 °С	13,2	5,0	-
350-400 °С	15,8	9,0	-
400-480 °С	47,0	28,0	-
Фракции с температурой кипения до 480 °С	76,0	42,0	7,1
Фракции с температурой кипения выше 480 °С	24,0	58,0	92,9

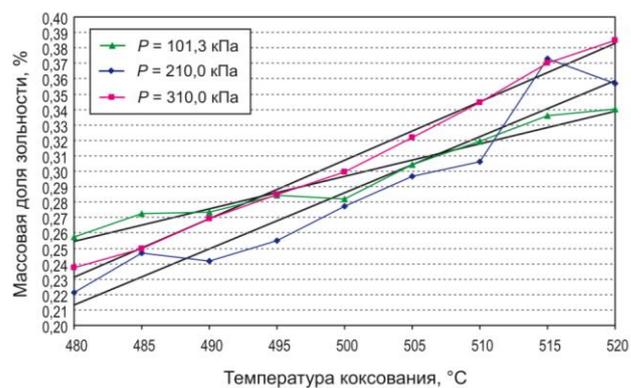
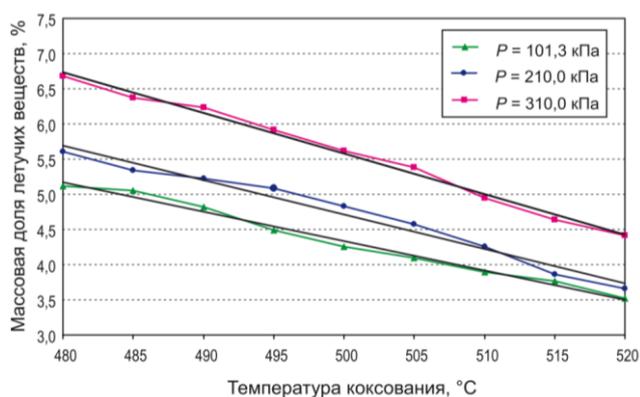
В таблице 1.22 приведено влияние вида сырья коксования на выход дистиллятов коксования и нефтяного кокса.

Таблица 1.22 – Выход продуктов коксования без механохимической активации [40]

Наименование образца	Выход жидкого продукта, %	Выход кокса, %
Образец 1	70,2	12,3
Образец 2	68,5	13,2
Образец 3	51,1	25,9

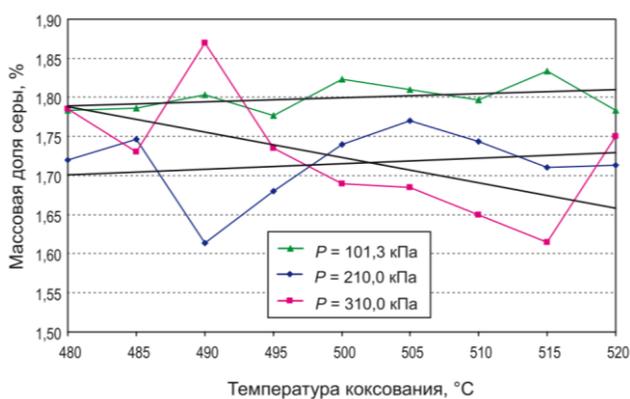
Можно отметить, что выход кокса возрастает с увеличением плотности, кинематической вязкости, коксуемости сырья и утяжелением его фракционного состава. Так, в случае с образцом 1 (мазут с температурой начала кипения 280 °С) выход кокса составил 12,3 %, для образца 2 (мазут с температурой начала кипения 290 °С) – 13,2 %, а для образца 3 (гудрон с температурой начала кипения 475 °С) – 25,9 %.

Грайворонский И.С. и др. [41] исследовали влияние параметров коксования на качество нефтяного кокса из гудрона ОАО «АНПЗ ВНК» со следующими свойствами: содержание серы 1,63 %, температура вспышки в открытом тигле – 314 °С, кинематическая вязкость, измеренная при 80 °С – 784 мм<sup>2</sup>/с. Коксование проводили при температурах 480-520 °С и давлениях 101,3, 210,0 и 310,0 кПа. На рисунке 1.5 представлены графические зависимости влияния термобарических условий коксования гудрона ОАО «АНПЗ ВНК» на выход летучих веществ, зольность, содержание серы и истинную плотность нефтяного кокса.

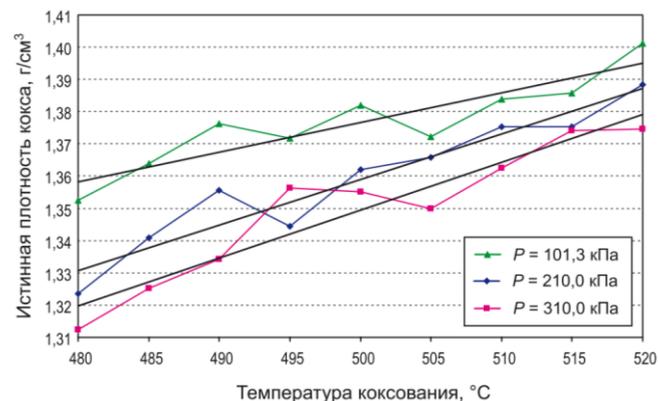


а)

б)



в)



г)

Рисунок 1.5 – Влияние термобарических условий коксования гудрона ОАО «АНПЗ ВНК» на характеристики нефтяного кокса: а) массовая доля летучих веществ; б) зольность; в) массовая доля серы; г) истинная плотность [41]

С повышением температуры от 480 до 520 °C и понижением давления от 310,0 до 101,3 кПа содержание летучих веществ в коксе снижается с 6,7 до 3,5 %. При повышении температуры в вышеуказанных пределах происходит рост массовой доли золы – с 0,22 до 0,40 %. Однозначной зависимости по содержанию серы от изменения температуры коксования не наблюдается и этот показатель принимает значения в интервале от около 1,61 до 1,87 % масс. Истинная плотность не прокаленного кокса увеличивается в интервале от около 1,31 до 1,40 г/см<sup>3</sup> с повышением конечной температуры коксования (от 480 до 520 °C) и уменьшается с повышением давления процесса (от 101,3 до 310,0 кПа).

Прошкин С.Е. и др. [42] проводили исследование индивидуального и группового компонентного состава, физико-химических показателей жидких продуктов, образующихся при коксовании гудрона ОАО «АНПЗ ВНК» при температурах от 480 до 520 °C и давлении 101,30 и 210,31 кПа. В качестве сырья коксования был использован гудрон с содержанием серы 1,63 %, температурой вспышки в открытом тигле равной 303 °C, кинематической вязкостью, измеренной при 80 °C – 687 мм<sup>2</sup>/с. Фракционированием дистиллятов были получены бензиновая фракция

(н.к. - 180 °С), легкая газойлевая (180-350 °С) и тяжелая газойлевая (350 °С - к.к.). В частности, было установлено распределение серы по продуктам коксования исследованного гудрона (таблица 1.23).

Таблица 1.23 – Распределение серы по продуктам коксования гудрона ОАО «АНПЗ ВНК» [42]

Наименование	Среднее значение массовой доли общей серы, %
Сырье:	
гудрон ОАО «АНПЗ ВНК»	1,63
Продукты:	
нефтяной кокс	1,8
жидкие продукты коксования:	1,04
- н.к. - 180 °С	0,2
- 180-350 °С	0,9
- 350 °С - к.к.	1,4
газы коксования	5,7

Наибольшее значение содержания серы наблюдается во фракции тяжелого газойля (1,4 %), состав которой характеризуется высоким содержанием смолистых, асфальтеновых, карбоидных веществ, а также полициклических ароматических углеводородов. Наименьшее значение содержания серы наблюдается в бензиновой фракции – 0,2 %.

На рисунке 1.6 представлены данные хроматографического анализа индивидуального углеводородного состава бензиновой фракции коксования гудрона ОАО «АНПЗ ВНК» при давлении 101,3 кПа и температурах 480-520 °С.

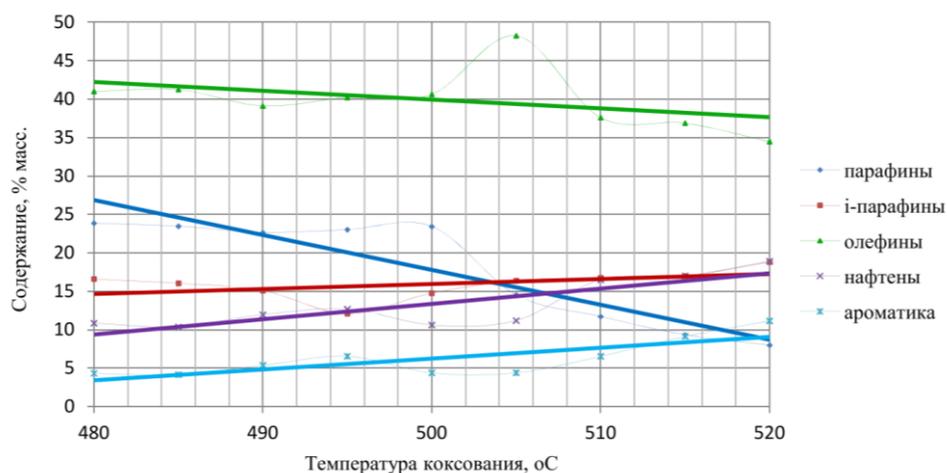


Рисунок 1.6 – Групповой углеводородный состав бензиновой фракции коксования гудрона ОАО «АНПЗ ВНК» [42]

При более низких температурах коксования в бензиновой фракции насыщенные углеводороды нормального строения преобладают над изопарафиновыми, однако с повышением температуры наблюдается обратная зависимость. Содержание олефинов при повышении температуры коксования в бензиновой фракции незначительно снижается, а концентрация ароматических соединений и нафтенов наоборот увеличивается.

Кемалов Р.А. и др. [43] изучали влияние состава высоковязких нефтей башкирского отложения и верейского отложения Аканского месторождения на материальный баланс процесса их коксования. Некоторые физико-химические свойства рассмотренных нефтей и их углеводородный состав приведены в таблице 1.24.

Таблица 1.24 – Свойства и углеводородный состав нефтей Аканского месторождения [43]

Наименование показателя	Нефть башкирского отложения	Нефть верейского отложения
Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	0,995	0,976
Вязкость при 50 °С, мм <sup>2</sup> /с	39,8	27,5
Температура вспышки, °С	41	39
Температура застывания, °С	- 6,5	- 14,5
Коксуемость остатка, %	44,74	48,60
Массовая доля серы, %	4,08	2,02
Молекулярная масса	1385	838
Углеводородный состав, %:		
Углеводородная часть	54,52	58,14
Твердые парафины	1,07	2,99
Смолы бензольные	22,31	21,46
Смолы спиртобензольные	11,15	12,10
Асфальтены	10,95	5,31

Выход гудрона составил 89,37 и 88,58 % соответственно для нефтей башкирского и верейского отложений. Непосредственно коксованию подвергались гудроны, полученные при остаточном давлении 3 мм. рт. ст. из мазута в количестве 342,93 и 420,07 г для нефтей башкирского и верейского отложений. Материальный баланс процесса коксования гудронов, полученных из нефтей Аканского месторождения приведен в таблице 1.25.

По результатам коксования выход светлых фракций выше для нефти башкирских отложений, а выход кокса выше для нефти верейских отложений и составляет 50,63 % против 48,21 %.

Таблица 1.25 – Материальный баланс коксования гудронов, полученных из нефтей Аканского месторождения [43]

Наименование	Нефть башкирского отложения	Нефть верейского отложения
Сырье:		
гудрон	100,00	100,00
Продукты:		
газ и головка стабилизации	0,12	0,12
бензин	13,21	11,57
легкий газойль	18,23	17,52
тяжелый газойль	20,23	20,16
кокс	48,21	50,63

Н.Р. Halim и др. в обзоре [33] оценивают влияние температуры и давления на качественные характеристики игольчатого кокса. При коксовании низкосернистого вакуумного остатка в интервале температур от 440 до 500 °С предпочтительной является оптимальная температура карбонизации, так как высокая температура процесса преждевременно завершает процесс карбонизации и рост мезофазы. При более низкой температуре обеспечивается более длительное время пребывания сырья в реакционной зоне, что способствует росту и укрупнению мезофазы. При излишне низкой температуре происходит снижение интенсивности выделения газообразных продуктов, что приводит к нарушению структуры мезофазы. Было отмечено, что изменение давления влияет на качество игольчатого кокса. При низком давлении существует тенденция увеличения значения коэффициента термического расширения и уменьшения анизотропии волокон.

Ibrahim H.A.H. в работе [44] определяет влияние температуры прокаливания на действительную плотность сирийского сырого кокса, полученного в процессе замедленного коксования. Исследования были проведены в интервале температур от 300 до 1700 К в инертной среде азота. Действительная плотность изменяется от 1,39 до 2,04 г/см<sup>3</sup>. Основным фактором, влияющим на увеличение плотности, является удаление летучих веществ, происходящее до температуры около 800 К, а затем – удаление серы.

Legin-Kolar M. и Ugarkovic D. в работе [45] исследовали влияние различных видов сырья прямогонного остатка, смолы пиролиза и декантоля процесса коксования на структуру прокаленного от 1300 до 2400 °С нефтяного кокса. Было определено влияние температуры и скорости нагрева на морфологию поверхности, высоту кристаллитов  $L_c$  и межплоскостное расстояние  $d_{002}$  нефтяных коксов. С увеличением температуры прокаливания высота  $L_c$  возрастает, а межплоскостное расстояние уменьшается  $d_{002}$ .

Heintz E.A. в работах [46,47] исследует влияние скорости прокалики на свойства нефтяного кокса и приводит методы оценки его качества. Для получения наиболее оптимальных свойств в анизотропном коксе предпочтительна более медленная скорость нагрева при прокаливании. Также отмечается, что высота кристаллитов  $L_c$  и их диаметр  $L_a$  при температурной обработке имеют минимум в диапазоне около 600-900 °С.

Mochida I. и др. в работе [48] был исследован процесс карбонизации декантоля и влияние технологических параметров на образование игольчатой структуры нефтяного кокса. Превосходная игольчатая кокса структура была достигнута при давлении около 1,57 МПа и температуре 500 °С, посредством образования мезофазы, ее укрупнения и формирование параллельно оси аппарата под действием гидродинамики газообразных продуктов.

## **1.5 Методы оценки состава и структуры нефтяных коксов из различных видов углеводородного сырья**

### **1.5.1 Рентгенофлуоресцентный анализ для определения содержания серы и микроэлементного состава в нефтяных коксах**

В нефтяном коксе концентрируются до 95-98 % металлов [49], содержащихся в исходном нефтяном сырье и при замедленном коксовании (без доступа воздуха) в него переходит до 69,1-72,7 % серы [50]. Поэтому одним из важнейших критериев качества нефтяных коксов, формирующих эксплуатационные свойства будущей продукции, является содержание в нем зольных элементов и серы. Нефтяные коксы, как правило, отличаются низким содержанием зольных элементов (0,15-0,60 %) по сравнению с углями (3-8 % и выше) [51]. Основными составляющими золы являются оксиды кремния, железа, ванадия и щелочных металлов, которые переходят в кокс из нефти. Наиболее нежелательными микроэлементами, содержащимся в нефтяном коксе, являются ванадий и никель, повышенное содержание которых ведет к ухудшению теплофизических характеристик электродов [52]. Кроме того, в анодах и электродах, полученных из нефтяного кокса, ванадий и никель (особенно в присутствии натрия) является катализатором реакций окисления углерода кислородом воздуха, тем самым увеличивая расход восстановителя (углерода) при электролизе [53]. Ванадий, попадая в расплав, уменьшает электропроводность алюминия и снижает коэффициент выхода по току [54]. Для рядовых коксов его содержание должно составлять не более 150-200 ppm [53]. Для высококачественного нефтяного игольчатого кокса, отличающегося развитой анизотропией волокон, содержание ванадия не должно превышать 10 ppm [33].

В обзоре [55], указывается на то, что аналитические задачи, связанные с определением большого набора микроэлементов в различных нефтепродуктах, можно эффективно решать с

привлечением физических методов анализа: атомно-абсорбционного, атомно-эмиссионного и рентгеноспектрального.

Микроэлементами называются вещества, содержание которых в нефтях и продуктах их переработки не превышает значения 0,1 % масс. Согласно В.И. Вернадскому микроэлементы в зависимости от их кларков (среднего содержания в земной коре) подразделяются на малые ( $10^{-1}$ - $10^{-3}$  % масс.), редкие ( $10^{-3}$ - $10^{-5}$  % масс.) и ультраредкие ( $< 10^{-5}$  % масс.) [51].

Для оценки содержания серы, ванадия, никеля, железа, кремния и других микроэлементов-примесей в нефтяных коксах отечественными и зарубежными исследователями были применены различные спектральные методы анализа.

Langmyhr F.J. и Aadalen U. [56] предложили метод прямого определения меди, никеля и ванадия атомно-адсорбционной спектрометрией в порошкообразных угольных и нефтяных коксах. Измерения были выполнены на приборе Perkin-Elmer 400 S, оснащенный лампами дейтериевого корректора фоновой адсорбции и графитовым атомизатором Pye-Unicam SP-01. Были использованы три типа графитовых трубок, а именно: стандартные трубы и профильные трубы без и со слоем пиролитического графита. Твердые образцы нефтяного кокса помещали в графитовые трубки в следующих количествах: для Cu - 0,25-5,00 мг, а для Ni и V - 0,25-1,50 мг. Относительное стандартное отклонение данного способа составляет от 7 до 21 %. Среднее арифметическое значение содержания микроэлементов составило: для Cu - 0,90 ppm, для Ni - 133 ppm, а для V - 143 ppm.

Alvarez M. и др. [57] применили метод радиоизотопной рентгенофлуоресцентной спектрометрии (RIXRF) для определения ванадия в образцах венесуэльского нефтяного кокса без использования эталонов. Измерения ванадия в образцах кокса были проведены при следующих условиях: 20 мКи изотопа  $^{109}\text{Cd}$ , кольцевая камера, RIXRF спектрометр, снабженный Si/Li-детектором Canberra площадью  $80 \text{ мм}^2$ , усилителем быстрой спектроскопии Canberra 2024 и многоканальным анализатором Canberra S100. Данные были собраны в течение 1000 сек (время флуоресценции), а в качестве пика аналита использовали ванадий  $K_{\alpha}$ . Для проведения анализа образцы нефтяного кокса измельчали до среднего размера частиц 150 мкм и сушили на воздухе при температуре около  $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа. Высушенный кокс смешивали с кукурузным крахмалом, используемым в качестве связующего вещества, в соотношении 1:1. Смесь массой 0,5 г прессовали под давлением 15 тонн в заготовку диаметром 25 мм для получения диска толщиной примерно  $0,1 \text{ г/см}^2$ . Полученные значения для двух образцов нефтяных венесуэльских коксов ( $1,23 \pm 0,06$  и  $6,27 \pm 0,20$  %) согласовались с результатами атомно-абсорбционной спектрометрии с графитовой печью -  $1,19 \pm 0,01$  и  $6,11 \pm 0,07$  %.

Zhang J. и др. [58] определяли кремний, железо и ванадий в нефтяном коксе методом микроволновой плазменной атомно-эмиссионной спектрометрией. Пределы обнаружения

кремния, железа и ванадия были соответственно 0,040, 0,022 и 0,052 мкг/мл, а линейные динамические диапазоны 0,2-6,0, 0,1-100,0 и 0,2-100,0 мкг/мл. Для проведения анализа образцы нефтяного кокса были озолены в герметичном сосуде с помощью микроволновой системы. Пять приготовленных эталонных растворов кремния, железа и ванадия были отсканированы в диапазонах длин волн 249-301, 221-295 и 399-451 нм соответственно. В качестве аналитических линий для определения кремния, железа и ванадия были выбраны соответственно 251,6, 259,9 и 439,1 нм.

Mello P. de A. и др. [59] разработали способ определения серы в нефтяном коксе, комбинируя сжигание под действием индуцированного микроволнового излучения в закрытом сосуде и оптико-эмиссионную спектроскопию с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES). Методика основана на сжигании образца нефтяного кокса под действием микроволнового излучения в закрытых кварцевых сосудах под давлением кислорода с использованием  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в качестве вспомогательного средства воспламенения. Продукты горения поглощались специальным раствором для дальнейшего определения концентраций серы. Полученные результаты сопоставимы с результатами, полученными при помощи обычного мокрого озоления в закрытых сосудах сертифицированных эталонных материалов (сходимость результатов выше 98 %).

Vizzi C.A. и др. [60] определяли Mn и Ni в твердых пробах нефтяного кокса методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии (SS-FF-AAS). Образцы порошкообразного кокса вводили в виде таблеток (массой до 62 мг) в кварцевую кювету с подвижным кварцевым пустотелым поршнем. При достижении таблеткой конца кварцевой кюветы (Т-образное соединение) ее быстро сжигали в потоке кислорода, а продукты сгорания направляли в верхнюю часть трубки, где происходил процесс атомной абсорбции. Точность была оценена с использованием сертифицированных эталонных материалов. Относительное стандартное отклонение было ниже 9 % для обоих аналитов. Характеристическая масса составила 18,3 и 14,7 нг, а предел обнаружения составил 0,6 и 0,8 мкг/г для Mn и Ni соответственно.

Gazulla M.F. и др. [61] применили рентгенофлуоресцентную спектроскопию с дисперсией по длинам волн (WD-XRF) для определения микроэлементов в нефтяных коксах. В качестве материала для исследования использовали нефтяные коксы зеленые (сырые) и прокаленные, а также стандартные образцы углей. Исследования проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре с дисперсией по длинам волн PANalytical AXIOS мощностью 4 кВт с родиевой трубкой, снабженной герметичными детекторами, которые служат для усиления регистрации сигналов  $L_D$  переходов таких элементов, как Cr, V, Ni, Cu, Mn и Fe. В качестве сравнения достоверности полученных результатов был использован метод ICP-OES, образцы для измерения которым готовили в соответствии со стандартом ASTM 5600. Для WD-XRF анализа образцы

были приготовлены в виде таблеток из 8,0000 г кокса, предварительно измельченного до размера частиц менее 75 мкм, и 0,8888 г борной кислоты (связующее). Таблетки прессовали под давлением 100 кН с диаметром штампа 40 мм. Методика, использующая WD-XRF, является быстрой и точной с очень низкой погрешностью измерений для следующих элементов: Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Ge, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V и Zn.

Также в настоящее время применяются два стандарта для количественного определения металлических микроэлементов в нефтяном коксе - ASTM D6376-10 методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с дисперсией по длинам волны и ASTM D5600-14 методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

### **1.5.2 Морфология нефтяных коксов**

Оценка микроструктуры – морфологии нефтяных коксов, полученных из различных видов сырья, важна, т.к. данный показатель является косвенной характеристикой, предсказывающей у получаемых продуктов некоторые особо важные физико-химические свойства углеродных продуктов, такие как коэффициент термического расширения, действительную плотность и др.

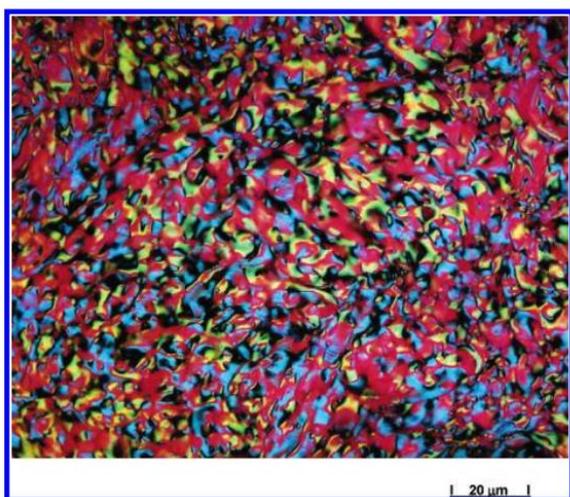
Оптическая микроскопия в поляризованном свете обеспечивает определение морфологии кокса по оптической текстуре полированного поперечного сечения образца. В большинстве случаев нефтяной кокс состоит из небольших областей анизотропного (упорядоченного) углерода, называемых мозаиками (размером от менее 1 мкм до 10 мкм), и более крупных областей, называемых доменами (> 10 мкм) [62–64]. Изотропный кокс относительно слабо отражающий углеродный материал, полученный из декантойля или нефтяных остатков, который проявляет небольшую оптическую активность или вообще ее не проявляет при вращении в поляризованном свете [64]. К малым доменам относится анизотропная углеродная текстура, которую возможно получить исключительно из декантойля или остатка и имеющая изохроматические области размером от 10 до 60 мкм [64]. Собственно, домены – области анизотропного углерода, получаемые из декантойля и некоторых остатков, которые имеют изохроматические области размером более 60 мкм [64]. Поточные домены – это выровненная анизотропная текстура с удлиненными изохроматическими участками длиной более 60 мкм и шириной < 10 мкм, который обычно идентифицируют исключительно в коксах из декантойля [64]. Чем больше размер мозаики или домена, тем выше степень упорядоченности в коксе, а следовательно более развита анизотропия [62–64]. Наблюдаемая анизотропная структура в коксе становится возможной благодаря его жидкокристаллическому предшественнику, называемому мезофазой (или цианосферой), который начинает образовываться из жидкой фазы при температуре выше 400 °С [48,62,63]. Чем больше для мезофазы возможность расти и слипаться в жидкой фазе, тем выше будет степень упорядоченности в коксе термолитических процессов.

Факторы, влияющие на рост мезофазы, включают свойства сырья, температуру коксования и время, проведенное при этой температуре. Следовательно, наблюдаемая анизотропная текстура термического кокса может дать качественную информацию об условиях образования кокса. Изотропный кокс, напротив, обычно образуется в результате разложения полимерного материала или другой сильно сшитой структуры, которая не прошла промежуточную жидкокристаллическую фазу [62,63].

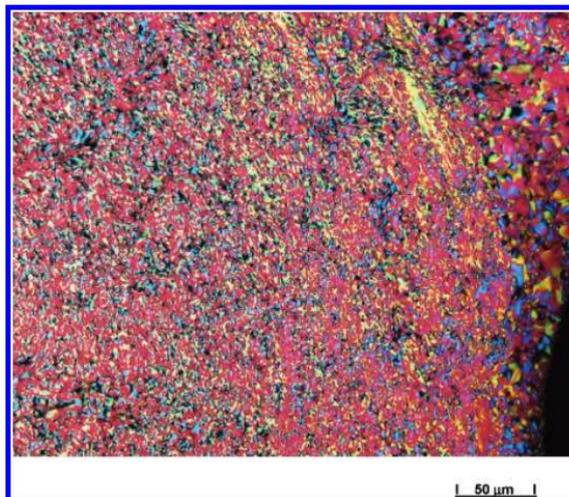
Siskin M. и др. [62] изучали влияние молекулярной структуры асфальтенов на морфологию нефтяного кокса, образующегося в процессе замедленного коксования. Образцы нефтяных коксов были исследованы методом оптической микроскопии. Образцы для оптического микроскопа готовили путем погружения кокса в эпоксидную смолу с последующим рядом стандартных процедур шлифования и полировки. Сильно отполированное поперечное сечение каждого образца исследовалось в отраженном кросс-поляризованном свете. Чтобы добавить цвет к изображению, была использована пластина замедления  $\lambda$  (полная волна) между поперечными полярами. Получающиеся в результате розовые, синие и желтые области образца (мозаика и домены) обусловлены различной ориентацией анизотропного материала относительно поляризованного света. Большинство наблюдений проводилось с использованием 20x или 50x масляного иммерсионного объектива для усиления контраста.

На рисунке 1.7 представлена оптическая текстура полированного поперечного сечения образцов нефтяных коксов с пластиной замедления [62].

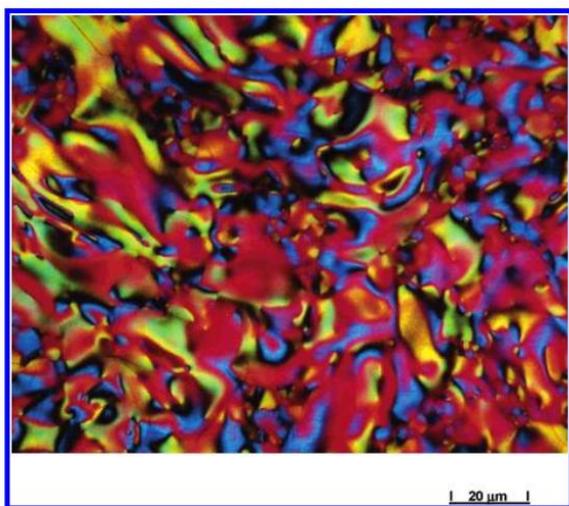
Guo A. и др. [65] провели исследование оптической текстуры нефтяного кокса из вакуумного остатка методом получения фотографий в поляризованном свете. Кусок кокса разрезали в продольном направлении на две половины, одну из которых помещали в цилиндрическую форму (внутренний диаметр 3 см) с распиленной поверхностью кокса вверх. Порошок и жидкость из акриловой стоматологической смолы последовательно добавляли в форму для полного погружения образца кокса. Аншлиф отверждался при комнатной температуре в течение 12 часов перед тем. После он был отшлифован при помощи серии бумажных шлифовальных дисков с зернистостью 360 и 500 с последующей полировкой синтетической алмазной притирочной пастой (W0,5) до тех пор, пока на поверхности не осталось царапин и поверхность кокса не была полностью открытой. Оптическая текстура была охарактеризована в соответствии с формой и размером анизотропной изохроматической области на поверхности полированного кокса, наблюдаемой под микроскопом поляризованного света XJZ-6A. Полированный кокс обычно имел мозаичную оптическую структуру, а размеры анизотропных изохроматических областей находились в пределах 10 мкм.



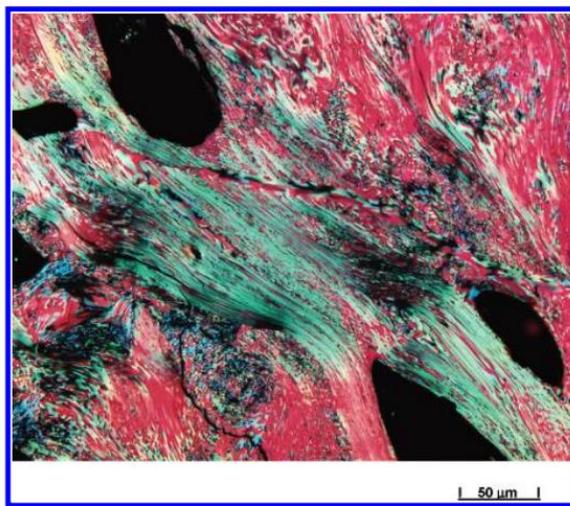
*a)*



*б)*



*в)*



*г)*

Рисунок 1.7 – Оптическая текстура полированного поперечного сечения образцов нефтяных коксов с пластиной замедления: *a)* анизотропный кокс, полученный в стандартном тесте MCR из вакуумного остатка Maya со средней мозаичной текстурой 2-10 мкм. Полированное поперечное сечение в кросс-поляризованном свете с областью обзора 170 на 136 мкм; *б)* Промышленный кокс, изготовленный из вакуумного остатка Maya со средней мозаичной текстурой 2-8 мкм и плохо определенной слоистой структурой. Связующее (вверху справа) имеет грубую мозаичную текстуру. Полированное поперечное сечение в кросс-поляризованном свете с областью обзора 425 на 340 мкм; *в)* анизотропный кокс, полученный в стандартном тесте MCR из вакуумного остатка Mid-Continent U.S. с текстурой с большими доменами 10-50 мкм. Полированное поперечное сечение в кросс-поляризованном свете с областью обзора 170 на 136 мкм; *г)* промышленный губчатый кокс, изготовленный из вакуумного остатка Самрана, показывающий большую потоковую анизотропию доменов. Черные области – это поры в коксе. Полированное поперечное сечение в кросс-поляризованном свете с областью обзора 425 на 340 мкм [62]

На рисунке 1.8 для примера приведены микрофотографии оптической текстуры нефтяных коксов, полученных при температуре 480 °С и давлении 0,2 МПа из различных видов вакуумных остатков, выкипающих выше 500 °С (ASTM D2892) нефтяных месторождений пояса Ориноко в Венесуэле и Тахе, Ляохэ, Келамай в Китае [65].

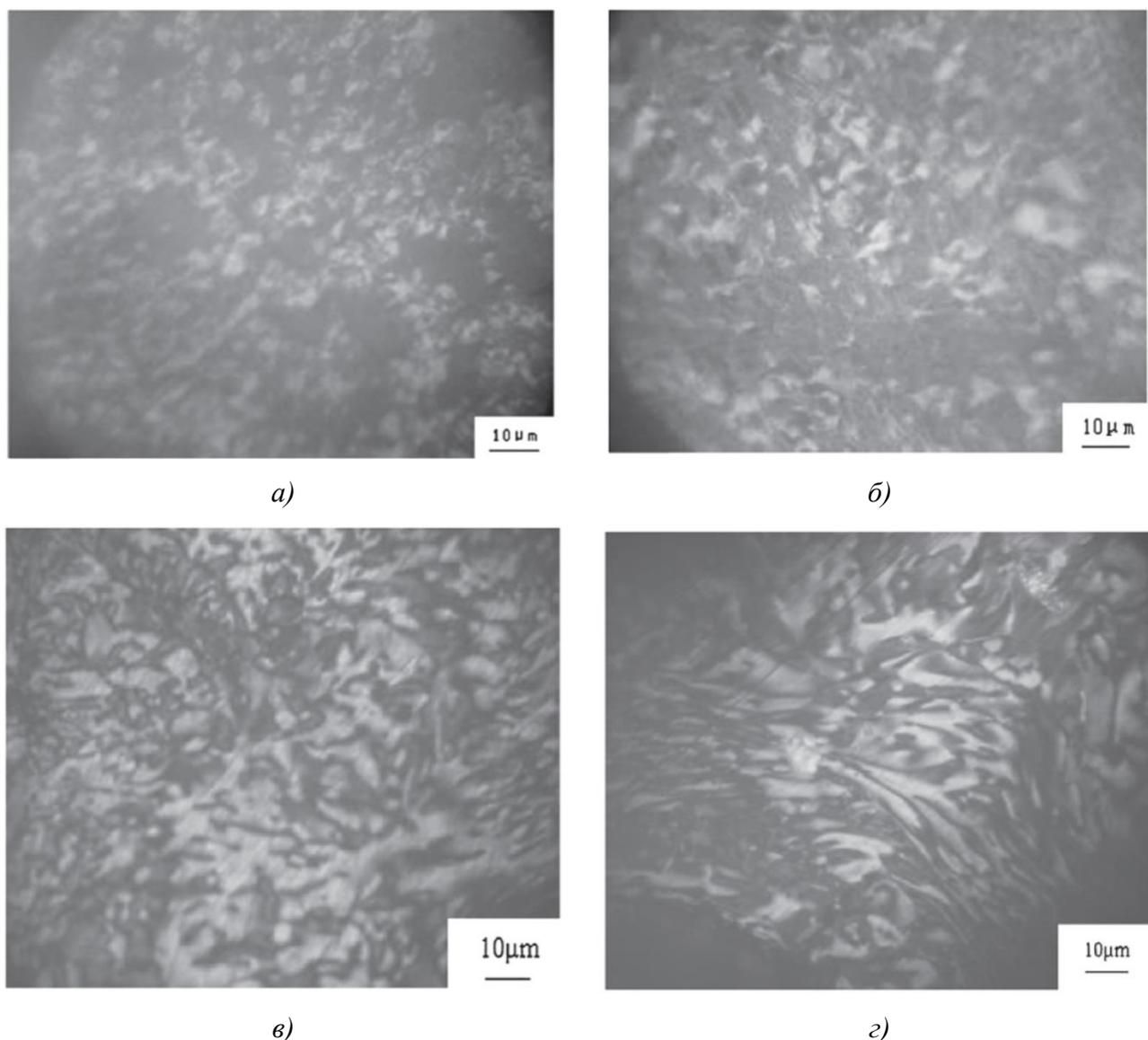


Рисунок 1.8 – Оптическая текстура нефтяных коксов, полученных при температуре 480 °С и давлении 0,2 МПа из различных видов вакуумных остатков, выкипающих выше 500 °С, полученных из тяжелых нефтей месторождений: а) пояса Ориноко в Венесуэле; б) Тахе в Китае; в) Ляохэ в Китае; з) Келамай в Китае [65]

Marsh H. и др. [66] в работе исследовали ряд образцов нефтяных коксов с использованием методов оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Все исследуемые образцы были закреплены в полиэфирной смоле, которая после отверждения была отполирована при помощи шлифовальных дисков с различной зернистостью и салфеткой из сельвита.

Полированные поверхности кокса исследовали методом оптической микроскопии с плоско поляризованным светом, используя исследовательский микроскоп Vickers M41, снабженный полуволновой пластиной замедлителя на пути отраженного света, чтобы получить интерференционные цвета для выявления оптической текстуры. Полированные поверхности коксов (прокаленные до 1273 К в атмосфере азота) были первоначально охарактеризованы и сфотографированы с помощью оптической микроскопии. Прокаливание до 1273 К было предпринято для улучшения травления. Затем те же области были получены с помощью СЭМ, необходимого для возможности перемещения областей исследования после травления [66,67]. Затем эти поверхности травлили в растворе 10 г дихромата калия в 50 см<sup>3</sup> ортофосфорной кислоты при 393 К в течение 1 часа. После мытья и сушки, тот же участок поверхности был перемещен и исследован с помощью СЭМ. Эта процедура травления позволяет выявить предпочтительную газификацию более упорядоченных частей анизотропного углерода и чрезвычайно полезна для демонстрации степени и направления ориентации анизотропного углерода в углеродистом материале [66,68]. На рисунке 1.9 представлены изображения, полученные оптической и сканирующей электронной микроскопией прокаленного нефтяного губчатого кокса.

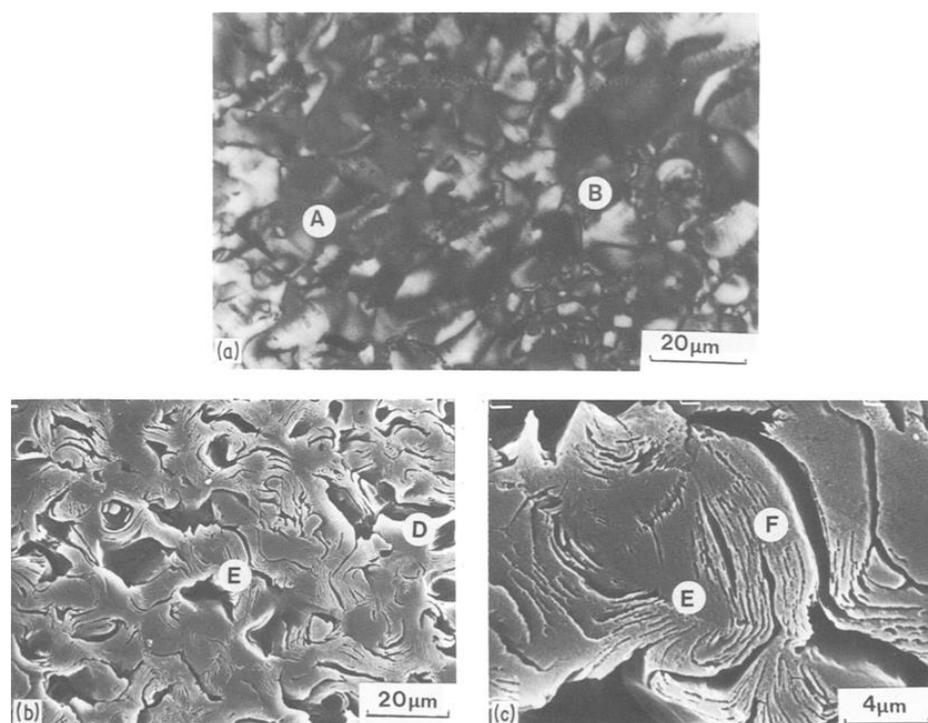


Рисунок 1.9 – Оптические и СЭМ-изображения поверхности прокаленного губчатого кокса предприятия Lake Charles Calcining Plant (США), показывающие влияние травления на мозаичную структуру: А – грубое зерно мозаики (оптическое); В – тепловая трещина (оптическое); D – тепловая трещина (СЭМ); E, F – травленное крупное зерно, показывающее удлиненные трещины, характерные для призматической структуры кромки игольчатого кокса (СЭМ) [66]

Позиция А оптической микрофотографии представляет собой крупное зерно мозаики ~ 10 мкм, а позиция В представляет собой тепловую трещину, возможно, вызванную прокаливанием. После травления, микрофотографии СЭМ, показывают пористость в положении D с грубым зерном в положении Е. Это вытравленное крупное зерно, показывающее призматические кромки в положении F, характерные для игольчатых коксов [66].

Gül Ö и др. в работе [64] исследовали в частности характеристику нефтяных коксов замедленного коксования, полученных из декантойля. Оценку распределения текстурных элементов кокса проводили под микроскопом с поляризованным белым светом, используя масляное погружение при увеличении 625 ×. Для оптической микроскопии брали навеску кокса, измельченного до размера частиц менее 0,85 мм. Образцы были помещены в пластиковую трубку диаметром 2,5 см, пропитаны эпоксидной смолой холодного отверждения путем перемешивания и помещены в вакуум, а затем помещены в центрифугу для отверждения. При помощи создания вакуума эпоксидная смола эффективно замещает заполненные воздухом соединенные с поверхностью пустоты в коксе, тогда как те пустоты, которые не соединены с внешней поверхностью, остаются незаполненными. После отверждения эпоксидной смолы образцы разрезали в продольном направлении, чтобы открыть градиент частиц и отшлифовывали, и отполировывали с использованием ряда бумаг из карбида кремния с зернистостью 400 и 600, и суспензий оксида алюминия для полировки (0,3 и 0,05 мкм). Все коксы проверяли с помощью исследовательского микроскопа Zeiss Universal с 40-кратным (625-кратным общим увеличением) масляным иммерсионным объективом Antiflex с использованием кросс-поляризованной подсветки белого света. Система Antiflex была использована для наложения замедления, которое приводило к первичной и вторичной окраске, помогающей определить оптическую текстуру. Микрофотографии были сделаны с использованием 2-мегапиксельной цифровой камеры AxioCam репрезентативных областей для описания текстурного характера каждого кокса.

На рисунке 1.10 представлены результаты оптической микроскопии нефтяного кокса замедленного коксования из декантойля в плоско-поляризованном свете чистого и с частицами катализатора каталитического крекинга [64].

В нефтяном коксе из декантойля были идентифицированы изотропная, мозаичная и доменные структуры, включая малые домены, собственно домены и поточные домены. Обычно частицы катализатора представляют собой тела почти сферической формы, которые плохо полируются и обнаруживаются включенными в углеродную матрицу нефтяного кокса [64].

В работе Бажин В.Ю. [69] проводил исследование структуры игольчатого кокса, модифицированного литиевыми добавками в процессе прокалики при 1400 °С с целью получения высококачественных углеграфитовых материалов. Исследование структуры нефтяного кокса было проведено на оптическом микроскопе. На рисунке 1.11 показана форма структурных

элементов стандартного образца, характеризующегося игольчатой и волокнистой микроструктурой. Особенно эта структура выражена у модифицированного литием кокса.

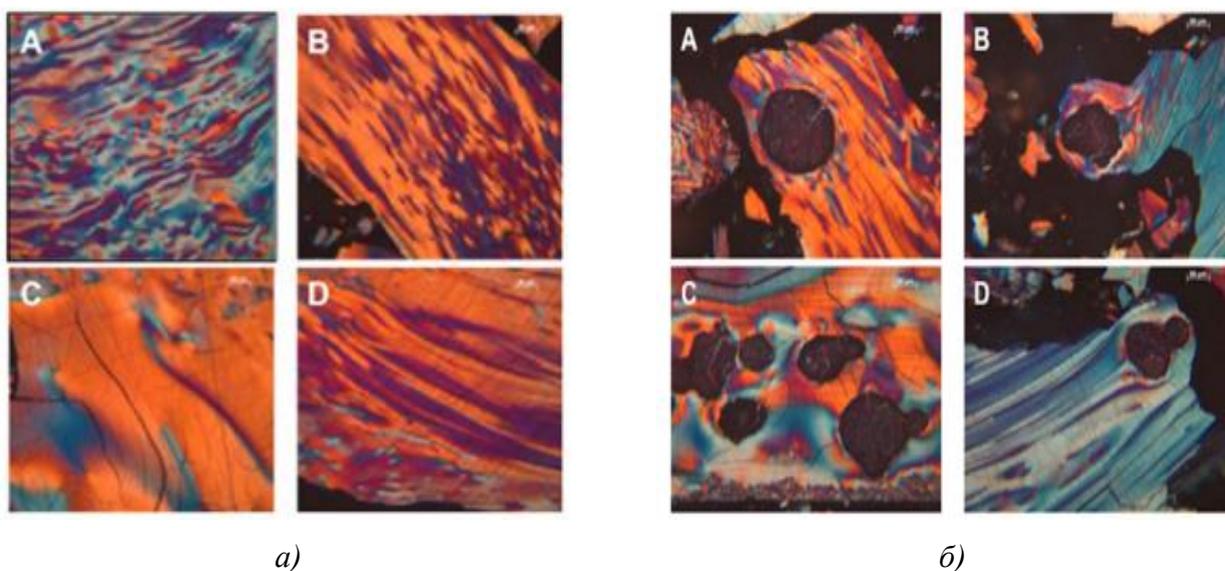


Рисунок 1.10 – Оптическая микроскопия нефтяного кокса замедленного коксования из декантояля в плоско-поляризованном свете: а) текстура нефтяного кокса из декантояля; б) текстура нефтяного кокса из декантояля с частицами катализатора крекинга [64]

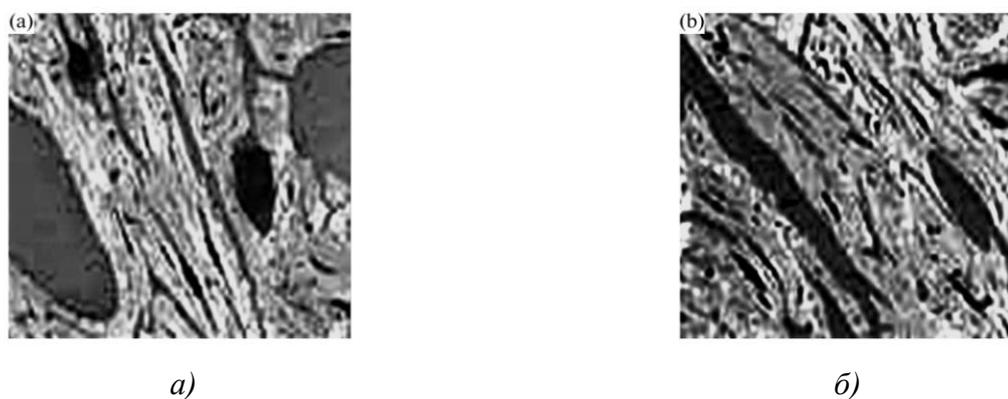
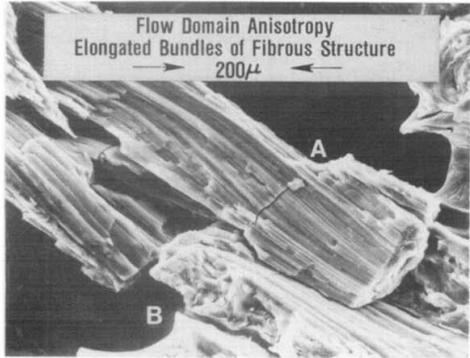
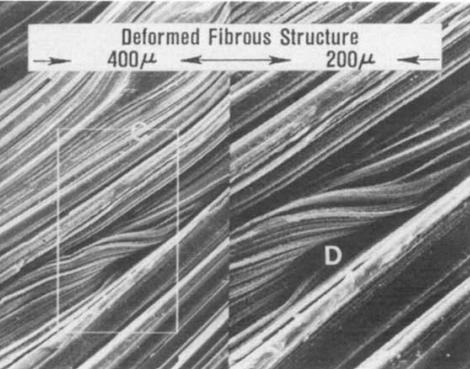
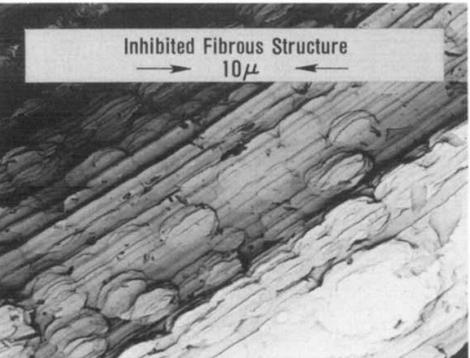


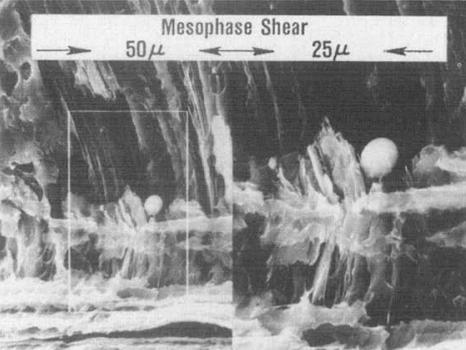
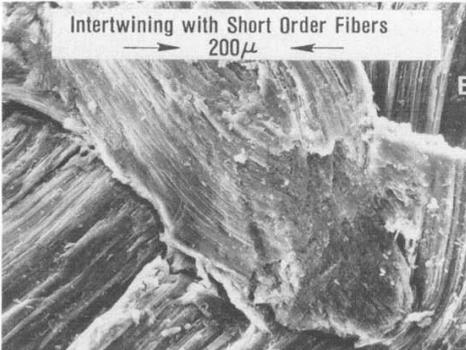
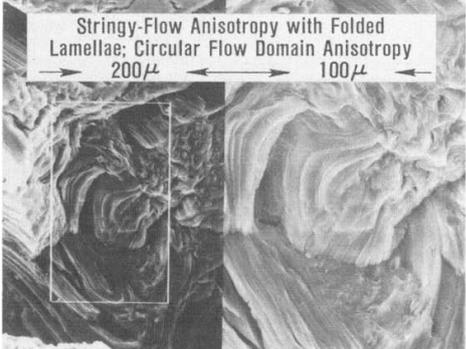
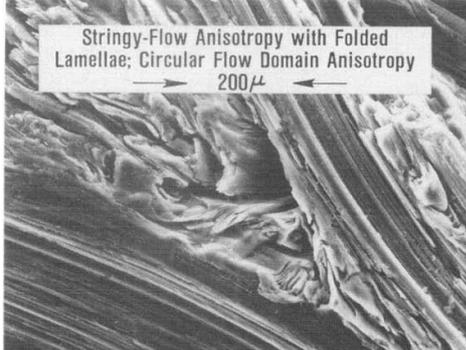
Рисунок 1.11 – Микроструктура нефтяного кокса: а) стандартного; б) модифицированного

Для оценки и описания морфологии нефтяного кокса, обладающего по меньшей мере тремя преобладающими типами структуры, используемого в качестве наполнителей для графитовых электродов, методом сканирующей электронной микроскопии учеными из США Ryzs R.W., Hoff S.L. и Heintz E.A. [29] была подготовлена номенклатура для иллюстрации терминологии, сопровождающаяся микрофотографиями. Структуры нефтяных коксов ранжируются в порядке уменьшения их качества для производителей графитовых электродов [29].

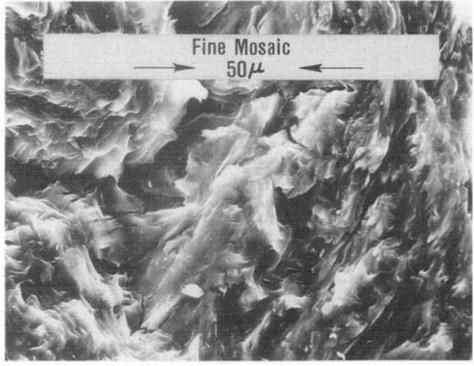
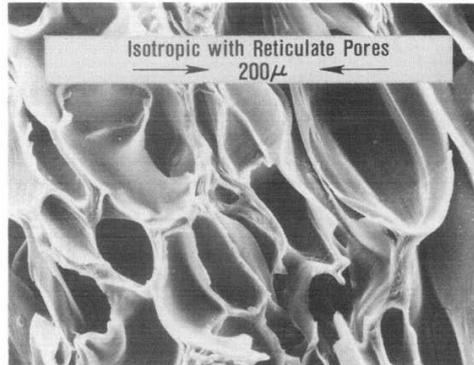
В таблице 1.26 приведены номенклатура, характеристика структуры и микрофотографии нефтяных коксов, сделанных при помощи сканирующей электронной микроскопии [29].

Таблица 1.26 – Номенклатура морфологии нефтяных коксов, описываемая при помощи СЭМ [29]

№ п/п	Номенклатура	Характеристика	Микрофотографии
1	Непрерывная складчатая пластинчатая анизотропия (Continuous folded lamelliform anisotropy)	Длина > 1000 мкм; Диаметр > 200 мкм	 <p>Continuous Folded Lamelliform Anisotropy 200μ</p>
2	Волокнисто-поточная анизотропия доменов (Fibrous-flow domain anisotropy)		
2.1	Удлиненные пучки доменов (Elongated bundles of domains)	Длина > 1000 мкм; Диаметр > 160 мкм; небольшое разделение между волокнами или оно отсутствует	 <p>Flow Domain Anisotropy Elongated Bundles of Fibrous Structure 200μ</p>
2.2	Деформированная удлиненная структура (Deformed fibrous structure)	Длина > 1000 мкм; Диаметр > 60 мкм; небольшое разделение между волокнами	 <p>Deformed Fibrous Structure 400μ 200μ</p>
2.3	Ограниченная мезофаза и скол мезофазы (Inhibited mesophase and mesophase shear)	Длина > 1000 мкм; Диаметр > 60 мкм; значительное расстояние между волокнами	 <p>Inhibited Fibrous Structure 10μ</p>

№ п/п	Номенклатура	Характеристика	Микрофотографии
			 <p>Mesophase Shear 50 μm 25 μm</p>
2.4	Переплетение (Intertwining)	Длина 200-300 мкм; Диаметр >60-160 мкм; продольное ограничение	 <p>Intertwining with Short Order Fibers 200 μm</p>
3	Струнно-круговая поточная доменная анизотропия (Stringy-circular flow domain anisotropy)	Длина 1000 мкм; Диаметр > 160 мкм; нарушение складчатости слоев; пористость	
3.1	Удлиненные пучки ламелей, разделенных трубками (Elongated bundles of lamellae separated tubes)	Длина 1000 мкм; Диаметр > 160 мкм	 <p>Stringy-Flow Anisotropy with Folded Lamellae; Circular Flow Domain Anisotropy 200 μm 100 μm</p>
3.2	Средняя круговая поточная анизотропия доменов (Medium circular flow domain anisotropy)	уменьшается с удлинением; некоторое разделение между волокнами / трубками	 <p>Stringy-Flow Anisotropy with Folded Lamellae; Circular Flow Domain Anisotropy 200 μm</p>

№ п/п	Номенклатура	Характеристика	Микрофотографии
3.3	Губчатая текстура (Spongy textured)	области высокой пористости в грубой волокнистой структуре	<p>Stringy Structure with Spongy Textured Structure 100µ 50µ</p>
4	Иглообразная поточная доменная анизотропия или сверхмозаика (Acicular-flow domain anisotropy or supra-mosaics)	Длина > 300 мкм; Диаметр 100 мкм; хорошо сформирован, нет пор между ламелями	<p>Acicular Flow Domain Supra Mosaic 200µ 100µ</p>
5	Мозаика (Mosaics)		
5.1	Крупнозернистая (Coarse grained)	Диаметр 50-100 мкм	ограничение в порядке убывания между фазами становится более очевидным с уменьшением размера
5.2	Среднезернистая (Medium grained)	Диаметр 25-50 мкм	
			<p>Coarse Mosaic 50µ</p>
			<p>Medium Mosaic 100µ 50µ</p>

№ п/п	Номенклатура	Характеристика	Микрофотографии
5.3	Мелкозернистая (Fine grained)	Диаметр 5-25 мкм	
5.4	Очень мелкозернистая (Very fine grained)	Диаметр <5 мкм	
6	Изотропная (Isotropic)	Диаметр <1 мкм; небольшая, если есть, упорядоченность; практически нет оптической активности	

Описанная выше номенклатура, характеризующая различные структуры нефтяного кокса, наблюдаемые с помощью сканирующей электронной микроскопии полезна в связи с корреляцией между структурой кокса и эксплуатационными характеристиками электротермических электродов. При помощи данной номенклатуры могут быть описаны и ранжированы промышленные нефтяные коксы [29].

### Выводы к главе 1

1. В связи со вступлением в силу с 1 января 2015 года Приложения VI МАРПОЛ 73/78 к Конвенции «Правила предотвращения загрязнения атмосферы с судов», в котором зафиксированы основные экологические требования по выбросу загрязнений с судов, устанавливающие сокращение содержания серы в судовом топливе, как дистиллятном, так и

остаточном, применяемом в этих зонах SECA до 0,1 %, а в открытом море – до 0,5 %, уже к 1 января 2020 года, возникла острая необходимость в разработке и внедрении технологии получения низкосернистых судовых топлив на предприятиях Российской Федерации.

2. Из уже разработанных ведущими мировыми компаниями выделены две основные модели технологии получения низкосернистых судовых остаточных топлив - прямого и косвенного гидрооблагораживания тяжелых нефтяных остатков: фирмы Shell (Droubi D.F. др.), ExxonMobile (Robinson C.E. и др. и Stern D.L. и др.), IFP Energies Nouvelles (Weiss W. и Merdrignas I.) и др. Под прямым гидрооблагораживанием понимается непосредственный процесс гидродесульфуризации, гидроочистки или гидрокрекинга тяжелых нефтяных остатков, а под косвенным – гидродгенизации дистиллятов, полученных при глубокой переработке этих остатков, и их компаундировани с сернистыми компонентами.

3. В результате анализа литературных источников установлены следующие закономерности влияния параметров коксования на выход и качество нефтяного кокса:

- с повышением избыточного давления коксования гудрона от 0,10 до 0,35 МПа возрастает выход кокса на 4,4 %, снижается выход суммы дистиллятов на 6,6 % и повышается выход газа (с учетом потерь) на 2,2 %; при этом содержание серы в коксе возрастает на 0,17 %, летучих веществ на 0,3 %, ванадия уменьшается на 50 ppm, а никеля, наоборот, возрастает на 30 ppm;

- с увеличением избыточного давления коксования мазута марки М-40 от 0,01 до 0,20 МПа возрастает выход кокса на 1,78 % при температуре 420 °С и на 1,16 % – при 450 °С, при этом время термолиза варьируется в интервале от 10 до 14 часов. Выход дистиллятов с увеличением давления уменьшается, а углеводородных газов, наоборот возрастает при равных температурах;

- с утяжелением сырья коксования (мазут, полугудрон, гудрон) в сыром коксе уменьшается выход летучих веществ от 7,8 % при коксовании мазута до 7,1 % при коксовании гудрона, содержание серы и микроэлементов (ванадия, железа и кремния), наоборот, растет. Также возрастает зольность сырых коксов с утяжелением сырья коксования при одинаковых термобарических условиях процесса;

- выход кокса возрастает с увеличением плотности, кинематической вязкости, коксуемости сырья и утяжелением его фракционного состава. “Так, в случае с мазутом с температурой начала кипения 280 °С выход кокса составил 12,3 %, для мазута с температурой начала кипения 290 °С – 13,2 %, а для гудрона с температурой начала кипения 475 °С – 25,9 %”;

- с повышением температуры от 480 до 520 °С и понижением давления от 310,0 до 101,3 кПа содержание летучих веществ в коксе из гудрона снижается с 6,7 до 3,5 %. При повышении температуры в вышеуказанных пределах происходит рост массовой доли золы – с 0,22 до 0,40 %. Однозначной зависимости по содержанию серы от изменения температуры коксования не наблюдается и этот показатель принимает значения в интервале от около 1,61 до

1,87 % масс. Истинная плотность не прокаленного кокса увеличивается в интервале от около 1,31 до 1,40 г/см<sup>3</sup> с повышением конечной температуры коксования (от 480 до 520 °С) и уменьшается с повышением давления процесса (от 101,3 до 310,0 кПа);

- по результатам коксования гудрона из нефтей башкирского и верейского отложений выход светлых фракций выше для нефти башкирских отложений, а выход кокса выше для нефти верейских отложений и составляет 50,63 % против 48,21 %;

- при коксовании низкосернистого вакуумного остатка в интервале температур от 440 до 500 °С предпочтительной является оптимальная температура карбонизации, так как высокая температура процесса преждевременно завершает процесс карбонизации и рост мезофазы. При более низкой температуре обеспечивается более длительное время пребывания сырья в реакционной зоне, что способствует росту и укрупнению мезофазы. При излишне низкой температуре происходит снижение интенсивности выделения газообразных продуктов, что приводит к нарушению структуры мезофазы. Изменение давления влияет на качество игольчатого кокса. При низком давлении существует тенденция увеличения значения коэффициента термического расширения и уменьшения анизотропии волокон.

4. Показано, что аналитические задачи, связанные с определением большого набора микроэлементов в различных нефтепродуктах, можно эффективно решать с привлечением физических методов анализа: атомно-абсорбционного, атомно-эмиссионного и рентгеноспектрального. Большинство работ по количественному определению серы и микроэлементов в нефтяном коксе посвящено рентгенофлуоресцентному методу анализа.

5. Установлено, что оценка микроструктуры – морфологии нефтяных коксов, полученных из различных видов сырья, важна, поскольку данный показатель является косвенной характеристикой, предсказывающей некоторые особо важные физико-химические свойства для получаемых углеродных материалов, такие как коэффициент термического расширения, действительная плотность и др. Оптическая микроскопия в поляризованном свете обеспечивает определение морфологии кокса по оптической текстуре полированного поперечного сечения образца. В большинстве случаев нефтяной кокс состоит из небольших областей анизотропного (упорядоченного) углерода, называемых мозаиками (размером от менее 1 мкм до 10 мкм), и более крупных областей, называемых доменами (> 10 мкм).

6. Для оценки и описания морфологии нефтяного кокса, обладающего по меньшей мере тремя преобладающими типами структуры, используемого в качестве наполнителей для графитовых электродов, методом сканирующей электронной микроскопии учеными из США Ryzs R.W., Hoff S.L. и Heintz E.A. была подготовлена номенклатура для иллюстрации терминологии, сопровождающаяся микрофотографиями. Структуры нефтяных коксов ранжируются в порядке уменьшения их качества для производителей графитовых электродов.

## **ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА, СВОЙСТВ СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ ПРОЦЕССА ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ, КОМПОНЕНТОВ И ОБРАЗЦОВ СУДОВЫХ ОСТАТОЧНЫХ ТОПЛИВ**

### **2.1 Объекты экспериментальных исследований**

В качестве объектов диссертационных исследований выступали продукты, полученные при переработке смеси западносибирских нефтей, полученные в лабораторных условиях и на НПЗ. Все объекты, описываемые в работе, можно разделить на три группы: 1) сырье для лабораторного коксования, полученное с промышленных установок на НПЗ; 2) дистиллятные и остаточные фракции, полученные на промышленных установках НПЗ, используемые в качестве компонентов составов низкосернистых судовых остаточных топлив; 3) нефтяной кокс и углеводородные продукты лабораторного коксования.

К первой группе относится гудрон с установки АВТ-10, асфальт с установки пропановой деасфальтизации данного гудрона и декантойль с установки КТ-1/1 секции каталитического крекинга с лифт-реактором вакуумного газойля одного из российских НПЗ.

Вторая группа включает в себя продукты гидрогенизационных процессов – г/о ПДФ с установки гидроочистки Л-24/6, дизельная фракция гидрокрекинга (ДФГК) с установки гидрокрекинга смеси легкого и тяжелого вакуумного газойля; термодеструктивных процессов – легкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК) с установки КТ-1/1 секции каталитического крекинга вакуумного газойля с лифт-реактором; висбрекинг-остаток (ВО) гудрона с установки КТ-1/1 секции висбрекинга одного из российских НПЗ.

В третьей группе выделяется нефтяной кокс, бензин замедленного коксования (БЗК), легкий газойль замедленного коксования (ЛГЗК), тяжелый газойль замедленного коксования (ТГЗК) и углеводородный газ, которые получены в процессе лабораторного коксования гудрона (три опыта с шифрами 1Г, 2Г, 3Г), асфальта (три опыта с шифрами 1А, 2А, 3А) и декантойля (семь опытов с шифрами 1Д-7Д). Образцы нефтяного кокса из декантойля были прокалены при 1100 °С (семь опытов с шифрами 1ДП-7ДП).

### **2.2 Разработка метода моделирования процесса замедленного коксования на лабораторной установке и прокалики нефтяного кокса**

#### **2.2.1 Принципиальная схема и метод проведения экспериментальных испытаний на лабораторной установке коксования**

Для выполнения диссертационных исследований был разработан проект лабораторной установки замедленного коксования углеводородного сырья «УЗК-1» [18,19] (изображение модели приведен на рисунке 2.1), включая технологическую (рисунок 2.2) и электрическую

схемы (рисунок 2.3). Был изготовлен специальный огнеупорный бокс из листов нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т толщиной 1 мм, оснащенный поднимающейся вертикально вверх панелью из прозрачного оргстекла 1 х 1 м толщиной 6 мм, подключенный к вытяжной системе.

В учебно-экспериментальных мастерских Санкт-Петербургского горного университета по разработанным чертежам были изготовлены реактор коксования из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т толщиной стенок 5 мм, высотой под фланец 300 мм и цилиндрический полый корпус печи из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т с подставкой на четырех ножках высотой 0,3 м, диаметром 70 мм и толщиной стенок 3,5 мм. Фланцы реактора имеют соединение типа «шип-паз» – шип на верхнем фланце, паз – на нижнем. Герметичность осуществляется посредством термостойкой паронитовой прокладки материала ПОН Б по ГОСТ 481-80, толщиной 4 мм, имеющей диаметр 90 х 75 мм, которая устанавливается в паз и подлежит замене после каждого цикла коксования. Соединение фланцев осуществлено через 6 болтов М10, крепящихся в отверстиях фланцев и затягивающихся гайками [18,19].

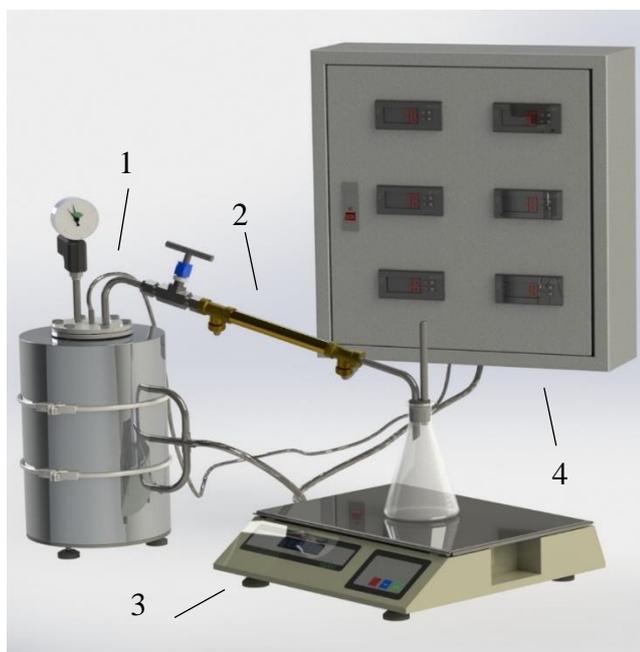


Рисунок 2.1 – Рендер-изображение лабораторной установки замедленного коксования «УЗК-1»: 1 – реакторный блок; 2 – блок охлаждения; 3 – продуктовый блок; 4 – электрический блок управления

Был рассчитан по методике [70] и изготовлен теплообменник (холодильник) типа «труба в трубе» для охлаждения отводимых газожидкостных продуктов из реактора коксования. Общая длина внешней трубы составляет 250 мм, а диаметр – 3/4”, материал – латунь. Внутренняя труба изготовлена из нержавеющей стали 08/12Х18Н10Т длиной 300 мм, диаметром 10 мм и толщиной 1,5 мм. Внешняя труба через тройники, установленные с обоих концов через подводку для воды соединяется с канализацией, при этом с конца, расположенного ближе к реактору, холодная вода

поступает в качестве «холодного теплоносителя», а из тройника у дальнего конца теплообменника «нагретая» вода сливается в канализацию [18,19].

Для осуществления нагрева реактора, помещающегося во внутрь цилиндрические корпуса печи, используются три нагревательных элемента типа ЭНК-М 2x4500.630.220 (ООО «ТЕСЕЙ» в диэлектрическом корпусе, крепящихся сверху вниз и разделяющего реактор по высоте на три нагревательные зоны примерно по 100 мм каждая. Подключение нагревательных элементов осуществлено через кабельное соединение вилка-розетка ИЕК 125 3P+PE+N, где задействовано три провода фазы от каждого нагревательного элемента, общий провод нейтрали от каждого из нагревательных элементов и провод «земля» для заземления установки [18,19].

Дальнейшее подключение розетки от реактора к управляющему электрическому щитку осуществлено по схеме, приведенной на рисунке 2.2. В качестве основы для изготовления управляющего электрического щитка был взят щит ИЕК ЩМП-1-0 36, в который был установлены три измерителя-регулятора микропроцессорных ТРМ210-Щ2.РР (ООО «Завод № 423») для осуществления управления нагревом тремя нагревательными элементами (тремя зонами реактора) и три измерителя-регулятора двухканальных ТРМ202-Щ2.РР (ООО «Завод № 423») для осуществления контроля за температурами верха и низа реактора (два канала). Электрическая схема позволяет выводить через смонтированный преобразователь интерфейса ARC-485-3, 485/USB сигналы на персональный компьютер, где через SCADA-систему осуществлен контроль за технологической схемой и автоматическая запись технологических параметров лабораторной установки (температуры слоя, верха реактора, нагревательных зон).

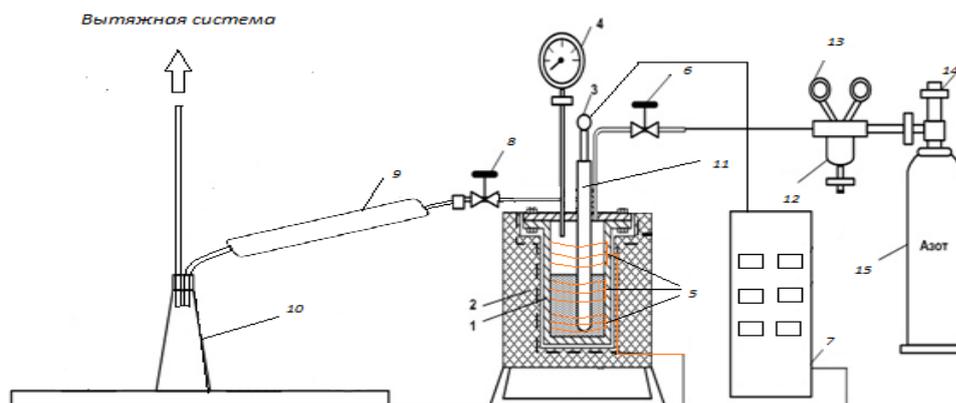


Рисунок 2.2 – Принципиальная технологическая схема лабораторной установки замедленного коксования «УЗК-1»: 1 – реактор коксования; 2 – теплоизоляция; 3 – термопары верха и низа слоя реактора; 4 – манометр реактора; 5 – три нагревательные зоны; 6 – игольчатый вентиль опрессовки; 7 – электрический блок управления; 8 – игольчатый вентиль реактора; 9 – водяной теплообменник типа «труба-в-трубе»; 10 – приемник дистиллята; 11 – карман под термопары; 12 – редуктор азота ; 13 – манометр опрессовки; 14 – вентиль опрессовки; 15 – баллон с азотом для продувки и опрессовки [18,19]

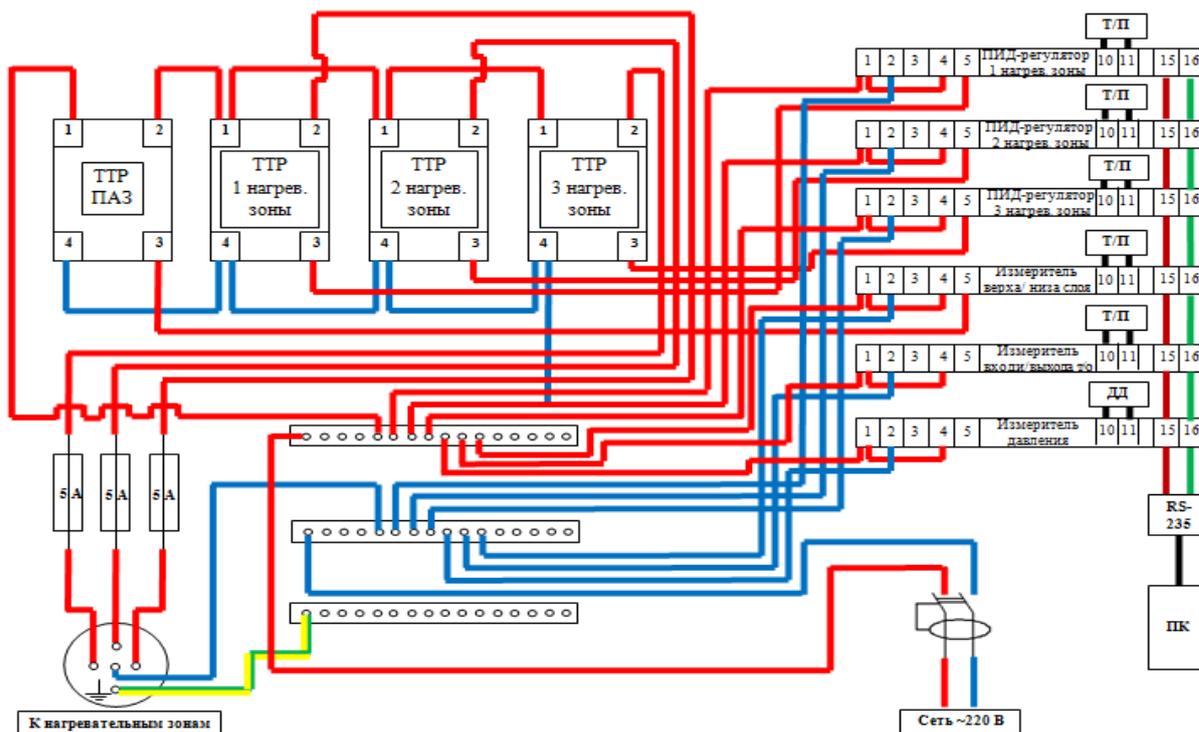


Рисунок 2.3 – Электрическая схема лабораторной установки замедленного коксования «УЗК-1»: ТТР ПАЗ – твердотельное реле противоаварийной защиты; ТТР 1, 2, 3 – твердотельное реле 1, 2 и 3 нагревательных зон; Т/П – хромель-алюмелевые термопары; ПК – персональный компьютер [18,19]

В реактор коксования загружали сырье в количестве 0,225-0,280 кг (не больше чем на 2/3 объема реактора во избежание переброса коксующейся массы в продуктовую емкость во время процесса), предварительно разогретое для снижения вязкости. После этого герметично через паронитовую прокладку закрывали фланцевую крышку и реактор устанавливали в печь. Две термопары помещали в аксиально расположенный в крышке специальный карман, таким образом, чтобы первая фиксировала температуру низа коксующегося слоя, а вторая верха реакционной зоны. Давление фиксировали поверенным манометром до 10 ати. Игольчатый клапан вывода газо-жидкостной продуктовой смеси, расположенный в основании водяного теплообменника типа «труба в трубе» (холодильника), выходящего из крышки, закрывали для создания заданного давления в зоне реакции. После холодильника устанавливали коническую термостойкую колбу объемом 0,5 л. Отвод газа из второй колбы осуществляли по резиновому шлангу в вытяжную систему [71].

После сбора установки начинали плавный нагрев со скоростью 1,39-1,97 °С/мин до планируемой в эксперименте температуры (от 480 до 512 °С), после чего коксующаяся масса выдерживалась в изотермическом режиме в течении 45-90 мин. По достижению заданного по эксперименту избыточного давления от 0,15 до 0,55 МПа начинали постепенно стравливать

образующиеся в ходе коксования газо-жидкостные продукты, таким образом, чтобы давление имело постоянное заданное по плану эксперимента значение. После окончания изотермического режима постепенно стравливали давление, останавливали нагрев, начинали охлаждение.

После охлаждения реактора коксования до комнатной температуры начинали разбор установки. Взвешивали реактор. По разности значений масс реактора до и после процесса определяли массу полученного кокса. Определяли массу суммы дистиллятов в конической-колбе приемнике. По разности масс сырья и жидкофазных и твердофазных продуктов процесса определяли количество образующихся углеводородных газов с потерями. По результатам сводили материальный баланс процесса коксования [71].

Общий вид лабораторной установки замедленного коксования «УЗК-1» в огнеупорном боксе из нержавеющей стали приведен на рисунке 2.4.



Рисунок 2.4 – Лабораторная установка замедленного коксования «УЗК-1» Санкт-Петербургского горного университета [18,19]

## **2.2.2 Метод прокалики нефтяного кокса**

Прокалику нефтяного кокса проводили в муфельной печи Nabertherm при температуре 1100 °С в инертной среде азота, подаваемого в количестве 2 л/ч. Нефтяной кокс помещали в алуновы тигли в количестве от 17,4 до 29,0 г. Скорость нагрева до температуры прокалики составляла 10,48 °С/мин, а время изотермического режима при температуре прокалики (1100 °С) составило 60 мин.

## **2.3 Методы определения физико-химических показателей качества и состава сырья, дистиллятов коксования, компонентов и образцов судовых топлив**

### **2.3.1 Определение физико-химических показателей качества сырья, дистиллятов коксования, компонентов и образцов судовых топлив**

Аналізу по определению физико-химических показателей качества были подвержены: сырье для лабораторной установки коксования; дистиллятные и остаточные фракции, используемые в качестве компонентов для разработки составов низкосернистых судовых топлив; дистиллятные продукты с лабораторной установки коксования. Среди определяемых показателей качества были следующие: плотность, вязкость, содержание серы, фракционный состав, содержание золы, температура вспышки, температура потери текучести, температура застывания, коксумость, содержание сероводорода, йодное число, кислотное число, общий осадок после старения и смазывающая способность.

Определение плотности сырья, дистиллятов коксования, компонентов и образцов судовых топлив было проведено в соответствии с ГОСТ 3900-85 «Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности» с использованием ареометров. «Сущность метода заключается в погружении ареометра в испытуемый продукт, снятии показания по шкале ареометра при температуре определения и пересчете результатов на плотность при температуре 15 и 20 °С». Для проведения испытаний по определению плотности в соответствии с ГОСТ 3900-85 были использованы ареометры для нефти, изготовленные по ГОСТ 18481 «Ареометры и цилиндры стеклянные. Общие технические условия». Цилиндры для ареометров стеклянные по ГОСТ 18481. «Термометры ртутные стеклянные типа ТЛ-4 по ТУ 25-2021.003 «Термометры ртутные стеклянные лабораторные» и термометры стеклянные для испытаний нефтепродуктов типа ТИН 5 по ГОСТ 400 «Термометры стеклянные для испытаний нефтепродуктов. Технические условия». Водяная баня для поддержания температуры с погрешностью не более 0,2 °С».

«Определение кинематической вязкости сырья, дистиллятов коксования, компонентов и образцов судовых топлив было проведено в соответствии с ГОСТ Р 53708-2009 «Нефтепродукты. Жидкости прозрачные и непрозрачные. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости», идентичному стандарту ASTM Д 445-06 «Метод определения

кинематической вязкости прозрачных и непрозрачных жидкостей (и расчет динамической вязкости)»». Сущность метода заключается в определении времени истечения определенного объема жидкости под воздействием силы тяжести через капилляр калиброванного вискозиметра при воспроизводимом напоре и строго контролируемой и известной температуре. Кинематическую вязкость находят как произведение измеренного времени истечения и постоянной калибровки вискозиметра. Необходимы два таких определения для получения среднего значения кинематической вязкости как результата ее определения. Для проведения испытаний по определению кинематической вязкости в соответствии с ГОСТ Р 53708-2009 (ASTM Д 445-06) был использован автоматический мультидиапазонный вискозиметр Herzog HVM 472, способный автоматически определять кинематическую вязкость нефтепродуктов от 0,5 до 5000 мм<sup>2</sup>/с в диапазоне температур от + 40 до + 150 °С, удовлетворяя требованиям стандарта ГОСТ Р 53708-2009 (ASTM Д 445-06).

“Определение фракционного состава легких и средних дистиллятов коксования и дистиллятных компонентов судовых топлив при атмосферном давлении было проведено в соответствии с ГОСТ ISO 3405-2013 «Нефтепродукты. Определения фракционного состава при атмосферном давлении», идентичному стандарту ISO 3405:2011 «Petroleum products - Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure»». Сущность метода заключается в перегонке при определенных условиях 100 мл испытуемых нефтяных фракций, соответствующих одной из четырех групп в зависимости от состава испытуемых образцов (4 группа – керосин/газойль), регистрации показаний термометра и объема конденсата. “Измеряют объем остатка в колбе после перегонки и регистрируют процент потерь при разгонке. Показания термометра корректируют на барометрическое давление и результаты используют при вычислениях в зависимости от группы образца и требований спецификации на продукцию”. Для проведения испытаний по определению фракционного состава легких и средних дистиллятов коксования и дистиллятных компонентов судовых топлив при атмосферном давлении в соответствии с ГОСТ ISO 3405-2013 (ISO 3405:2011) был использован ручной анализатор фракционного состава нефтепродуктов методом разгонки Herzog HDA 620. “Он предназначен для ручной разгонки нефтепродуктов групп с 0 до 4 – легких и средних нефтяных дистиллятов с температурой начала кипения выше 0 °С и температурой конца кипения ниже 400 °С”.

“Определение фракционного состава сырья, тяжелых дистиллятов коксования и остаточных компонентов судовых топлив при пониженном давлении было проведено в соответствии с ГОСТ Р 50837.1-95 «Топлива остаточные. Определение прямогонности. Метод определения кривой дистилляции при давлении 0,133 кПа (1 мм рт. ст.)», идентичному стандарту ASTM D 1160 «Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure»». Сущность метода заключается в перегонке представительных образцов нефтяных фракций –

сырья и продуктов установок гидроочистки и гидрокрекинга при давлении 133 Па (1 мм рт. ст.), при эффективности разделения, соответствующей одной теоретической тарелке. На основе полученных данных строят кривую разгонки в координатах объем дистиллята - температура кипения. Для проведения испытаний по определению фракционного состава сырья, тяжелых дистиллятов коксования и остаточных компонентов судовых топлив при давлении 133 Па (1 мм рт. ст.) в соответствии с ГОСТ Р 50837.1-95 (ASTM D 1160) был использован автоматический аппарат для определения фракционного состава тяжелых и остаточных нефтепродуктов при пониженном давлении Herzog HDV 632, предназначенный для проведения разгонки до 650 °С АЭТ (атмосферно-эквивалентная температура). Температуру (АЭТ), отмеченную при разных объемах дистилляции при давлении 0,133 кПа (1 мм рт. ст.), приводят к температуре, соответствующей атмосферному давлению в соответствии с ГОСТ Р 50837.1-95.

“Определение содержания общей серы сырья, дистиллятов коксования, компонентов и образцов судовых топлив было проведено в соответствии с ГОСТ Р 51947-2002 «Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии», идентичному стандарту ASTM D 4294 «Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry»”. “Сущность метода состоит в том, что испытуемый образец нефтепродукта помещают в пучок лучей, испускаемых источником рентгеновского излучения. Измеряют характеристики энергии возбуждения от рентгеновского излучения и сравнивают полученный сигнал счетчика импульсов с сигналами счетчика, полученными при испытании заранее подготовленных калибровочных образцов”. Для проведения испытаний по определению содержания общей серы сырья, дистиллятов коксования, компонентов и образцов судовых топлив в соответствии с ГОСТ Р 51947-2002 (ASTM D 4294) был использован энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализатор массовой доли серы в автомобильном топливе, а также в нефти и нефтепродуктах СПЕКТРОСКАН S, предназначенный для определения серы от 0,0150 до 5,0000 %.

Определение коксуемости по Конрадсону сырья для лабораторного коксования было проведено в соответствии с ГОСТ 19932-99 «Нефтепродукты. Определение коксуемости методом Конрадсона», идентичному стандарту ISO 6615:1993 «Petroleum products. Determination of carbon residue. Conradson method». Взвешенную массу нефтепродукта помещают в тигель и подвергают выпариванию и пиролизу нефтепродукта. Остаток подвергают реакциям распада и коксования при интенсивном нагревании, затем тигель с углеродистым остатком охлаждают в эксикаторе и взвешивают. За результат испытания принимают оставшийся остаток в процентах. Для проведения испытаний по определению коксуемости по Конрадсону сырья для лабораторного коксования в соответствии с ГОСТ 19932-99 (ISO 6615:1993) был использован

аппарат для определения коксуемости нефтепродуктов (метод Конрадсона) ТЛ-1, предназначенный для контроля качества по величине коксуемости.

“Определение содержания непредельных соединений в легких и средних дистиллятах коксования было проведено в соответствии с ГОСТ 2070-82 «Нефтепродукты светлые. Методы определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов», метод А. Сущность метода заключается в обработке испытуемого образца нефтепродукта спиртовым раствором йода, оттитровывании свободного йода раствором тиосульфата натрия и определении йодного числа в граммах йода, присоединяющегося к 100 г нефтепродукта. Массовую долю непредельных углеводородов определяют по йодному числу и средней молекулярной массе испытуемого нефтепродукта”.

Определение кислотного числа в дистиллятных компонентах судовых топлив было проведено в соответствии с ГОСТ 32327 «Нефтепродукты. Определение кислотного числа потенциометрическим титрованием». Сущность метода заключается в растворении испытуемого образца нефтепродукта в растворителе для титрования и потенциометрическом титровании спиртовым раствором гидроксида калия, используя стеклянный индикаторный электрод и электрод сравнения или комбинированный электрод. Показания измерительного прибора в зависимости от объема титрующего раствора наносят на калибровочный график. Конечными точками титрования на результирующем калибровочном графике считают четко определяемые точки перегиба. Для проведения испытаний по определению кислотного числа в дистиллятных компонентах судовых топлив в соответствии с ГОСТ 32327 был использован потенциометрический автоматический титратор АТП-02.

“Определение общего осадка со старением в дистиллятах коксования, компонентах и образцах судовых топлив было проведено в соответствии с ГОСТ Р 50837.6 «Топлива остаточные. Определение прямогонности. Метод определения общего осадка», который соответствует стандарту ISO 10307-2:2009 «Petroleum products - Total sediment in residual fuel oils - Part 2. Determination using standard procedures for ageing»”. Сущность метода заключается в химическом старении испытуемого образца в течение 1 ч при 100 °С после разбавления образца гексадеканом (2,5 см<sup>3</sup> гексадекана на 25 г образца), и характеризуется общим содержанием осадка, полученным после химического старения испытуемого образца. Два опыта проводят параллельно. Фильтры выдерживают в течение 20 мин при температуре 110 °С. Затем, их помещают на фильтровальный блок, включают вакуумный насос (прибор вакуумного фильтрования ПВФ-47/1) и пропускают через аппарат пар (температура 100 °С) в течение 8-10 мин. В две конические колбы помещают 25 г гомогенизированного образца с магнитной мешалкой. Устанавливают колбу в центр электрической плитки и нагревают плитку до разжижения образца (скорость перемешивания 200 мин<sup>-1</sup>). Через 10 мин в колбу медленно

добавляют 2,5 см<sup>3</sup> гексадекана из микробюретки со скоростью стекания 1,0 см<sup>3</sup>/мин. Переливают смесь образца с гексадеканом в чистую колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> и подсоединяют воздушный конденсатор. После помещают колбу в масляную баню при температуре 100 °С на 60 мин. Вынимают колбу из масляной бани и взбалтывали содержимое в течении 1 мин, после чего фильтруют под вакуумом.

Определение зольности сырья коксования было проведено в соответствии с ГОСТ 1461-75 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения зольности». Сущность метода заключается в сжигании массы испытуемого нефтепродукта и прокаливании при 775±25 °С твердого остатка до постоянной массы.

“Определение температуры потери текучести и застывания сырья, дистиллятов коксования, компонентов и образцов судовых топлив было проведено в соответствии с ГОСТ 20287-91 «Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания». Сущность методов заключается в предварительном нагревании образца испытуемого нефтепродукта с последующим охлаждением его с заданной скоростью до температуры, при которой образец остается неподвижным. Указанную температуру принимают за температуру застывания. Наиболее низкую температуру, при которой наблюдается движение нефтепродуктов в условиях испытания, принимают за температуру текучести”.

Определение содержания сероводорода в бензинах коксования было проведено в соответствии с ГОСТ 32505-2013 «Топлива нефтяные жидкие. Определение сероводорода». “Сущность метода заключается в десорбции сероводорода из известной массы жидкого нефтяного топлива азотом, не содержащим кислород, в щелочную суспензию гидроокиси кадмия. Продукт взаимодействия полученного сульфида кадмия с сильноокислым раствором дигидрохлорида N,N-диметил-1,4-фенилендиамина и хлорида железа (III) в присутствии метиленового голубого определяют спектрофотометрически”.

“Определение температуры вспышки в закрытом тигле исследуемых нефтепродуктов было проведено в соответствии с ГОСТ ISO 2719-2013 «Нефтепродукты. Методы определения температуры вспышки в закрытом тигле Пенски-Мартенса». Сущность метода заключается в помещении испытуемого образца в тигель аппарата Пенски-Мартенса и нагревании таким образом, чтобы при непрерывном перемешивании происходило постоянное повышение температуры. Источник зажигания опускают через равномерные интервалы времени через отверстие в крышке тигля, одновременно с этим перемешивание прекращают. Самую низкую температуру, при которой источник зажигания вызывает возгорание паров испытуемого образца нефтепродукта, а пламя распространяется по поверхности жидкости, регистрируют как температуру вспышки при фактическом барометрическом давлении. Эту температуру с

помощью уравнения приводят к стандартному атмосферному давлению. Испытания проводили на полуавтоматическом анализаторе температуры вспышки Herzog HFP 380”.

“Определение температуры вспышки в открытом тигле исследуемых нефтепродуктов было проведено в соответствии с ГОСТ 4333-2014 (ISO 2592:2000) «Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле»”. Сущность метода заключается в заполнении тигля пробой до заданного уровня. Вначале пробу нагревают быстро, а затем продолжают медленный нагрев с постоянной скоростью по мере приближения к температуре вспышки. Через заданные температурные интервалы подводят источник зажигания к испытательному тиглю. За температуру вспышки принимают наименьшую температуру, при которой при поднесении источника зажигания происходит воспламенение паров над поверхностью жидкости. “Температуру вспышки, определенную при барометрическом давлении окружающей среды, корректируют на стандартное атмосферное давление, используя уравнения”. Испытания проводили на полуавтоматическом тестере температуры вспышки в открытом тигле Herzog HFP 386.

“Определение смазывающей способности (скорректированного диаметра пятна износа) компонентов судовых топлив было проведено в соответствии с ГОСТ ISO 12156-1-2012 «Топливо дизельное. Определение смазывающей способности на аппарате HFRR. Часть 1. Метод испытаний»”. Сущность метода заключается в помещении образца испытуемого нефтепродукта в емкость, в которой поддерживается заданная температура. Металлический шарик прочно закрепляют в вертикально расположенном держателе и прижимают с приложением нагрузки к горизонтально укрепленной металлической пластине. Шарик совершает возвратно-поступательные движения с определенной частотой и длиной хода. При этом поверхность шарика, вступающая в контакт с пластиной, полностью погружена в нефтепродукт. “Металлические свойства шарика, пластины, температура, нагрузка, прилагаемая к шарик; частота и длина хода шарика точно заданы. Для корректировки размера пятна износа, полученного на испытуемом шарике, к стандартному набору условий испытания в процессе испытания учитывают условия окружающей среды. Полученный в результате испытаний диаметр пятна износа является мерой смазывающей способности жидкости”.

### **2.3.2 Определение группового и индивидуального углеводородного состава дистиллятов коксования, компонентов судовых топлив методом хромато-масс-спектрометрии**

Определение группового и индивидуального углеводородного состава дистиллятов коксования декантойля и компонентов судовых топлив было проведено на газовом хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010 SE Shimadzu. Параметры колонки: HP-5MS – неполярная, длина – 30 м, толщина – 0,25 мм, толщина покрытия – 0,25 мкм. Сущность физического метода

масс-спектрометрии основана на ионизации молекул образца электронным ударом с последующим разделением ионов по величине отношения массы к заряду и детектированием.

Исследуемые образцы нефтяных фракций в количестве 10 мкл растворяли в 1 мл  $CCl_4$  для уменьшения интенсивности пиков, во избежание преждевременного выхода из строя детектора. Микрошприцом отбирали 1 мкл навески исследуемого образца нефтяных фракций растворенного в  $CCl_4$  и вводили в колонку. Параметры съемки: температура испарителя 280 °С, температура интерфейса 280 °С, температура колонки 50 °С – 2 мин; газ-носитель – He; скорость газа в колонке – 1 мл/мин. Скорость нагрева 10 °С/мин до 290 °С, выдерживание изотермы 290 °С – 30 мин. Идентификацию соединений производили по библиотеке масс-спектров NIST MS 2011 с учетом индексов удержания, рассчитанным по нормальным парафинам. Обработка хроматограмм по общему ионному току (TIC) и с нормировкой по площадям проводили в стандартной программной оболочке GSMS-solution (Shimadzu) [14,15,72].

### **2.3.3 Определение группового углеводородного состава нефтяных остатков**

Анализ группового углеводородного состава тяжелого нефтяного сырья - гудрона и асфальта, а также полученных средних и тяжелых дистиллятов коксования этих продуктов проводили на лабораторном газовом хроматографе «Градиент-М» (ГУП «ИНХП РБ») с детектором по теплопроводности методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на стеклянных колонках высотой 30 см и диаметром 1,2-1,4 мм. В качестве адсорбента использовали модифицированный силикагель АСК, а в качестве элюатов сложную смесь растворителей с градиентно-вытеснительным режимом подачи. Исследуемые объекты разделяются на следующие семь групп: парафино-нафтеновые, ароматические углеводороды (легкие, средние и тяжелые), смолы (I и II) и асфальтены [71].

### **2.3.4 Определение микроэлементного состава в сырье и дистиллятах коксования**

Содержание микроэлементов в гудроне, асфальте и дистиллятах их коксования определяли при помощи рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Для определения содержания микроэлементов исследуемых образцов нефтепродуктов был использован прибор Epsilon 3 PANalytical со следующими параметрами: максимальный ток 3 мА; максимальное напряжение 30 кВ; максимальная высота пробы 40 мм; от Na до U. Способ заключается в предварительном выпаривании и последующем озолении нефтепродуктов. Далее изготавливается брикет из заданного количества золы и графита и, затем, с использованием индивидуального вещества-сравнения определяли каждый исследуемый микроэлемент [13,15,21,72].

### **2.3.5 Определение индивидуального состава углеводородных газов коксования**

Определение индивидуального состава углеводородного газа процесса коксования гудрона и асфальта проводили на лабораторном газовом хроматографе ЛХМ-80, предназначенном для анализа органических и неорганических газообразных и жидких соединений методом газовой хроматографии. Газ-носитель – Не.

Отбор углеводородного газа осуществлялся после выхода процесса коксования на постоянный режим со стабильным образованием газожидкостных продуктов: при ~ 370 °С для гудрона и ~ 340 °С для асфальта [73].

## **2.4 Разработка метода оценки стабильности судовых остаточных топлив с использованием трехкомпонентной фазовой диаграммы**

Метод оценки стабильности судовых остаточных топлив с использованием трехкомпонентной фазовой диаграммы предназначен для применения при приготовлении топлив селективным компаундированием [74]. Для использования данного метода топливо должно состоять из смеси трех или более компонентов (нефтепродуктов). Каждый компонент должен являться преимущественным носителем (по содержанию) углеводородов одного из трех типов – асфальтеновых, ароматических и парафино-нафтеновых. Для смесей с количеством компонентов более трех первоначально компаундируют компоненты с подобным углеводородным составом таким образом, чтобы итоговое количество смесей было равно трем.

Преимуществом данного метода является возможность определения граничных содержаний каждого компонента в многокомпонентной углеводородной смеси, в том числе с использованием несовместимых компонентов, и установление «областей стабильности» в готовых смесях с учетом остальных требований к судовому остаточному топливу.

### **2.4.1 Правила построения трехкомпонентных фазовых диаграмм**

Фазовые диаграммы представляют собой наиболее информативный способ графического описания составов и относительных количеств фаз в зависимости от химического состава и от внешних условий. Состав трехкомпонентных конденсированных систем обычно графически изображается на плоскости при помощи предложенного Гиббсом Д.У. [75] равностороннего треугольника, называемого концентрационным (рисунок 2.5) [74], в вершинах которого располагаются чистые компоненты (А, В и С), на каждой из сторон – двухкомпонентные системы (АВ, ВС и СА), а точки внутри треугольника соответствуют трехкомпонентным системам (например, точки 1 и 2). Данный способ физико-химического анализа был сформулирован Курнаковым Н.С. в начале XX века и заключается в построении и анализе диаграмм «состав–свойство» [76].

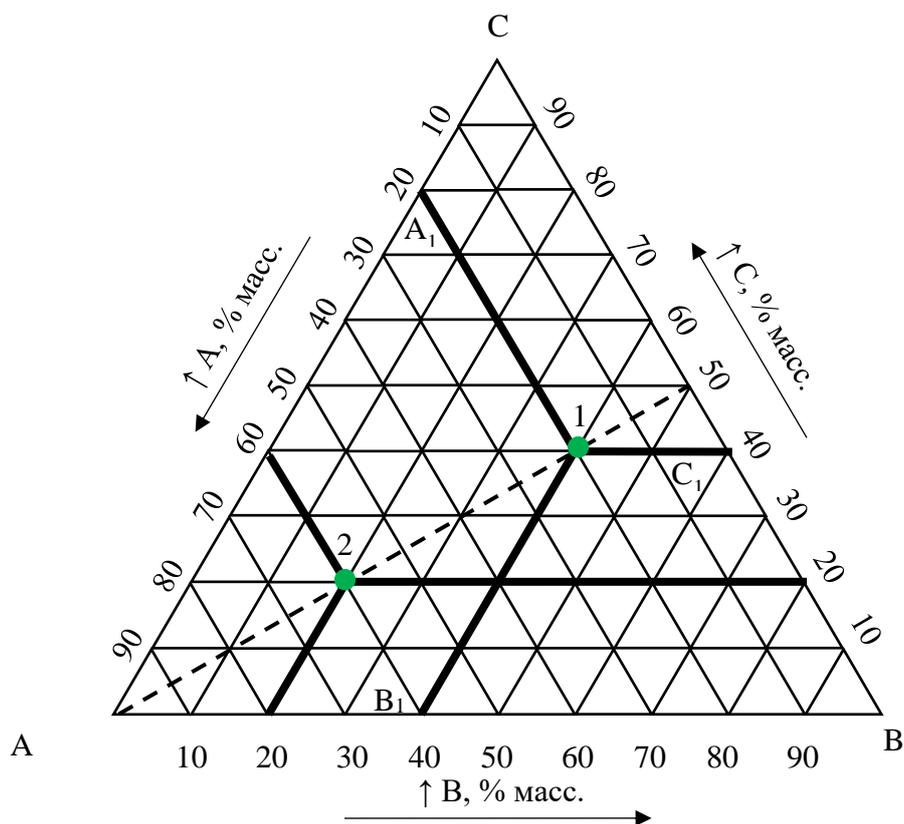


Рисунок 2.5 – Трехкомпонентная фазовая диаграмма А – В – С [74]

С помощью сетки, нанесенной в треугольнике (см. рисунок 2.5), и цифр на его сторонах, характеризующих относительное массовое содержание (% масс.) компонентов в смеси, определяют состав соответствующих каждой стороне двухкомпонентных систем и любой трехкомпонентной системы. При этом используется одно из свойств равностороннего треугольника, согласно которому любая прямая, параллельная стороне треугольника, есть геометрическое место точек с постоянным содержанием компонента, расположенного в вершине, противоположащей этой стороне. Поэтому, проведя через заданную внутри треугольника точку прямые, параллельные его сторонам, и используя их цену деления, можно определить содержание всех трех компонентов в данной системе [77]. Например, для определения компонентного состава в точке 1 (см. рисунок 2.5) необходимо через точку 1 провести прямую  $A_{11}$  параллельную стороне  $BC$ , противоположащей вершине  $A$  и тогда точка  $A_1$ , расположенная на стороне  $CA$ , укажет относительное массовое содержание компонента  $A$ . Аналогично получают относительное массовое содержание компонента  $B$ , проводя прямую  $B_{11}$  через точку 1, параллельную  $CA$  противоположащую вершине  $B$ , и относительное массовое содержание компонента  $C$ , проводя прямую  $C_{11}$  через точку 1, параллельную  $AB$  противоположащую  $C$ .

Другим важным свойством треугольника является «правило луча», в соответствии с которым любая прямая (луч), проведенная из вершины треугольника, есть геометрическое место

точек с постоянным отношением концентраций двух противоположащих компонентов. Например, в точках 1 и 2, лежащих на луче, проведенном из вершины треугольника А (см. рисунок 2.5), отношение концентраций компонентов В и С постоянно и равно 1:1, причем по мере удаления исследуемой точки от вершины А по лучу содержание компонента А в трехкомпонентной системе уменьшается, а содержание каждого из компонентов В и С растет. Это правило применяется для определения изменения состава жидкой фазы, насыщенной одним из компонентов (в данном случае компонентом А) [77].

#### **2.4.2 Использование метода построения фазовых диаграмм для описания стабильности судовых остаточных топлив**

Как отмечалось в п. 2.3.1 стабильность судового остаточного топлива в соответствии с ГОСТ 32510-2013 (ISO 8217:2017) оценивается по показателю общего содержания осадка – общему количеству осадка судового остаточного топлива, включая органические и неорганические вещества, которое может образовываться при нормальных условиях хранения топлива, исключая внешние воздействия (так как коагуляция зависит от времени и температуры). В соответствии с ГОСТ 32510-2013 и ISO 8217:2017 значение данного показателя у судовых остаточных топлив не должно превышать 0,1 % масс. Определение стабильности приготовленных модельных смесей судовых остаточных топлив проводилось в соответствии с ИСО 10307-2:2009 «Нефтепродукты. Общее содержание осадка в остаточных жидких топливах. Часть 2. Определение с использованием стандартных процедур старения» [74].

Для создания модельных смесей и описания стабильности судового остаточного топлива с использованием трехкомпонентной фазовой диаграммы были выбраны ВО, ЛГКК и г/о ПДФ. Результаты определения группового углеводородного состава выбранных компонентов (см. п. 5.1) показывают, что каждый из них на самом деле является преимущественным носителем углеводородов определенного типа. ВО содержит 25,34 % масс. асфальтенов, ЛГКК – 75,23 % масс. ароматических углеводородов и г/о ПДФ – 96,08 % масс. парафино-нафтеновых углеводородов, в том числе 43,79 % масс. н-парафиновых углеводородов. Следовательно, при смешении данных компонентов в различных соотношениях при различных условиях может образовываться одна или несколько фаз [74].

Для анализа стабильности (агрегативной устойчивости) модельных образцов судовых остаточных топлив, состоящих из г/о ПДФ, ЛГКК и ВО была использована трехкомпонентная фазовая диаграмма как способ графического описания составов и относительных количеств фаз в зависимости от компонентного состава и внешних условий (рисунок 2.6) [74].

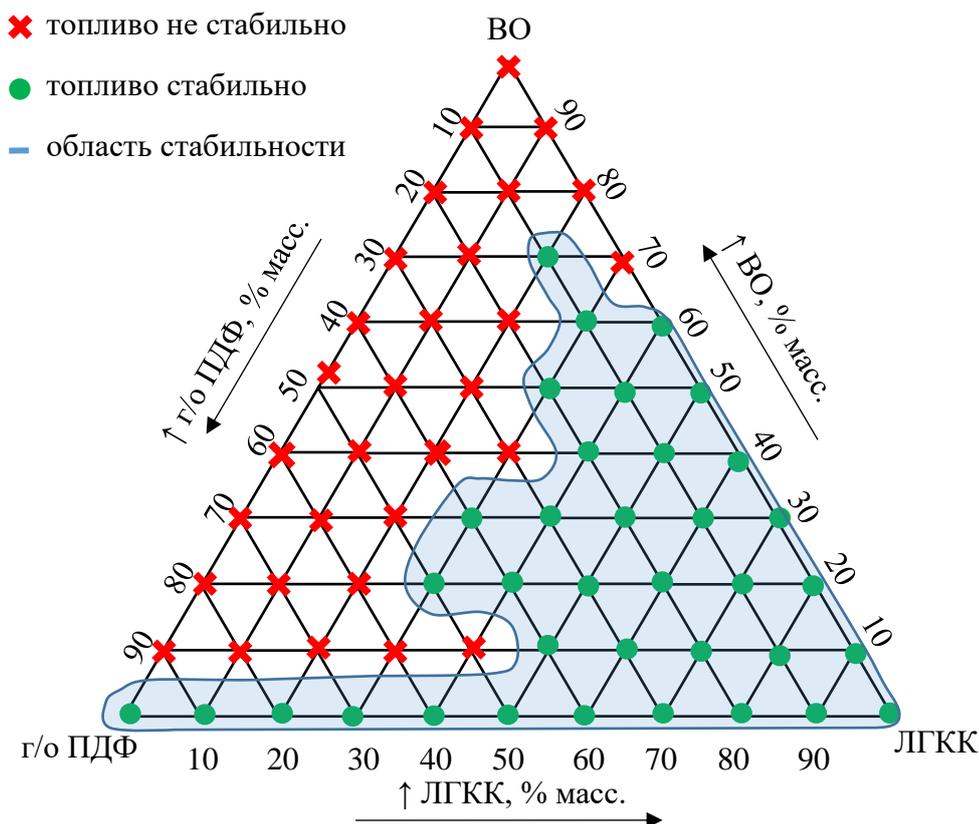


Рисунок 2.6 – Трехкомпонентная фазовая диаграмма стабильности судового остаточного топлива ВО – г/о ПДФ – ЛГКК [74]

В качестве внешних условий в данном случае выступают параметры проведения эксперимента по определению общего содержания осадка в соответствии с ИСО 10307-2:2009 и являются одинаковыми для любых точек внутри равностороннего треугольника фазовой диаграммы, характеризующих трехкомпонентную систему; любых точек на сторонах треугольника, характеризующих двухкомпонентную систему; и трех точек на вершинах треугольника, характеризующих чистые компоненты. В зависимости от углеводородного (компонентного) состава судового остаточного топлива (соотношения парафиновых, ароматических углеводородов и асфальтенов) молекулы асфальтенов находятся либо в коллоидно-диспергированном состоянии (во взвешенном виде) – в таком случае это жидкая фаза, либо выпадают в виде осадка – это твердая фаза [78].

Стабильность модельных составов судового топлива была определена в каждой из точек фазовой диаграммы с шагом в 10 % масс. На рисунке 2.6 крестиками отмечены нестабильные составы, а кружками – стабильные. Все агрегативно устойчивые составы судовых остаточных топлив (содержание общего осадка < 0,1 % масс.) объединены в «область стабильности» [74].

### 2.4.3 Обоснование критериев выбора компонентного состава судовых остаточных топлив с использованием фазовых диаграмм

Для выбора компонентного состава судового остаточного топлива также были рассчитаны плотность и содержание серы модельных смесей как аддитивные величины, которые в последствии были уточнены экспериментально. Были определены значения кинематической вязкости при 50 °С образцов судовых остаточных топлив. Составы, отвечающие требованиям ГОСТ 32510-2013 и ISO 8217:2017 на судовые остаточные топлива по результатам определения плотности, были разделены на две группы (области) (рисунок 2.7) – до 920 ( $S_1$  для марки RMA) и до 960 кг/м<sup>3</sup> ( $S_2$  для марки RMB) и нанесены на фазовую диаграмму. Также были объединены в область составы, удовлетворяющие требованию стандарта по сере – не более 0,50 % масс. ( $S_3$ ) и отмечены некоторые точки образцов (1-7), с указанием в таблице 2.1 значений кинематической вязкости (мм<sup>2</sup>/с). Таким образом, две области ( $S_{DMA}$  и  $S_{DMB}$ ), полученные перекрытием областей: стабильности ( $S_4$ ), плотностей и содержания серы (см. рисунок 2.7), включает в себя составы, отвечающие основным требованиям на судовые остаточные топлива по ГОСТ 32510-2013 и ISO 8217:2017, которые с учетом значений вязкости можно отнести к маркам RMA и RMB [74].

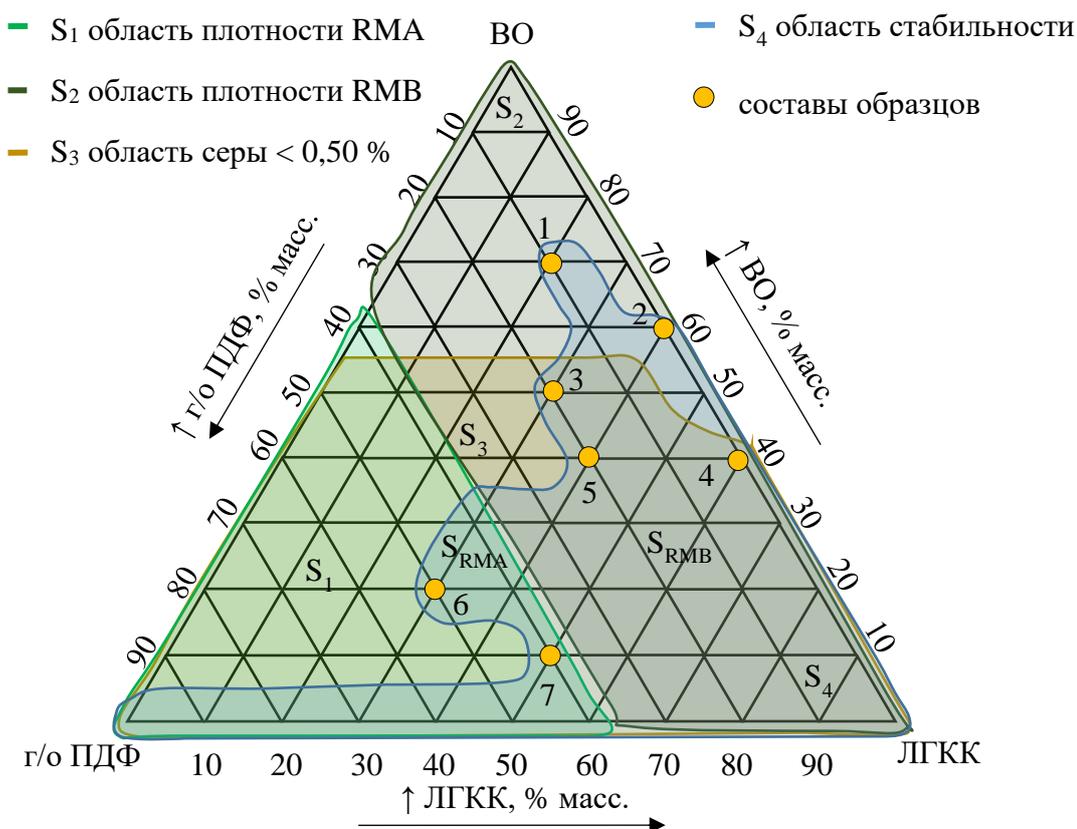


Рисунок 2.7 – Трехкомпонентная фазовая диаграмма стабильности судового остаточного топлива BO – г/о ПДФ – ЛГКК с областями плотностей и содержания серы [74]

В таблице 2.1 приведены состав и свойства некоторых образцов (1-7) судового остаточного топлива, которые использовались для построения фазовой диаграммы, с указанием их компонентного состава и значениями определяемых показателей качества по ГОСТ 32510-2013 и ISO 8217:2017.

Таблица 2.1 – Состав и свойства образцов 1-7 судового остаточного топлива [74]

Образец	Компонентный состав, % масс.			Показатели качества по ГОСТ 32510-2013				Марка по ГОСТ 32510-2013
	г/о ПДФ	ЛГКК	ВО	Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	Сера, % масс.	Вязкость при 50 °С, мм <sup>2</sup> /с	Общий осадок, % масс.	
1	10	20	70	947,6	0,67	95,258	0,095	-
2	-	40	60	959,1	0,59	14,489	0,092	-
3	20	30	50	934,6	0,49	14,210	0,053	RMB
4	-	60	40	958,1	0,42	10,872	0,050	RMB
5	20	40	40	934,0	0,41	14,658	0,098	RMB
6	50	30	20	896,9	0,21	6,543	0,031	RMA
7	40	50	10	908,4	0,13	4,211	0,091	RMA

## 2.5 Физико-химические методы анализа показателей качества нефтяного кокса

Аналізу по определению физико-химических свойств были подвержены представительные образцы сырого кокса, полученного из гудрона (1Г, 2Г, 3Г) и асфальта (1А, 2А, 3А), а также сырого и прокаленного нефтяного кокса, полученных из деканитойля в ходе опытов (1Д-7Д и 1ДП-7ДП). Среди определяемых показателей качества были влажность, выход летучих, действительная и кажущаяся плотность, общая пористость [79,80].

“Определение влажности полученного нефтяного кокса осуществляли в сушильном шкафу по ГОСТ 27589-91 «Кокс. Метод определения влаги в аналитической пробе» (ISO 687-74) и ГОСТ 33503-2015 «Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе» (ISO 11722:2013, ISO 5068-2:2007)”. Ускоренные методы определения влаги». Навеску массой 2 г, отобранную из кокса крупностью менее 125 мкм, сушили при температуре  $(105 \pm 5)$  °С. Массовую долю влаги вычисляли по потере массы.

Зольность определяли по ГОСТ 22692 «Материалы углеродные. Метод определения зольности». Пробу материала, массой 2 г сжигали в муфельной печи при температуре  $(815 \pm 10)$  °С и выдерживали при заданной температуре до постоянной массы. Зольность вычисляли по потере массы.

Выход летучих веществ определялся путем нагрева навески массой 1 г в фарфоровом тигле с притертой крышкой без доступа воздуха в муфельной печи при температуре  $(815 \pm 10) ^\circ\text{C}$  в течение 7 минут по ГОСТ 22898 «Коксы нефтяные малосернистые. Технические условия» и ГОСТ Р 55660 «Топливо твердое минеральное». «Выход летучих веществ в процентах рассчитывали по потере массы навески пробы за вычетом влаги».

Действительную плотность определяли взвешиванием пробы кокса в воздухе и пикнометрической жидкости согласно ГОСТ 22898 «Коксы нефтяные малосернистые. Технические условия» и ГОСТ 10220-82 «Кокс каменноугольный. Методы определения плотности и пористости».

Оценка микроструктуры путем сравнения с контрольной шкалой микроструктуры была проведена согласно ГОСТ 26132–84 «Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры» на микровизоре  $\mu\text{Vizo-MET-221}$  в отраженном плоскополяризованном свете с увеличением 90-100 $\times$ .

## **2.6 Определение количественного содержания серы и микроэлементов в нефтяном коксе методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии**

Экспериментальную часть по количественному определению серы и микроэлементов в полученных образцах нефтяного кокса из гудрона (1Г, 2Г, 3Г), асфальта (1А, 2А, 3А), и декантояля (сырого – 1Д-7Д и прокаленного – 1ДП-7ДП) проводили на последовательном волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре XRF-1800 Shimadzu. Аппарат оснащен рентгеновской трубкой с анодом из Rh мощностью 3,6 кВт [81].

Для РФА из каждого образца порошкообразного нефтяного кокса готовили таблетки. Все образцы нефтяных коксов предварительно измельчались вручную в агатовой ступке до максимального размера частиц не более 100 мкм. После истирания каждого образца ступка и пестик обрабатывались спиртом и вытирались ветошью досуха. Образец смешивали со связующим - порошком целлюлозы, после чего прессовали в таблетки на гидравлическом прессе с диаметром штампа 30 мм под давлением 25 т [81].

Непосредственный анализ образцов нефтяного кокса методом рентгеновской флуоресценции позволяет определить присутствие в нем некоторых металлов (Ca, Na, Mg, Ni, V, Fe и др.) и серы. Поскольку углерод дает слабый флуоресцентный сигнал, его не рекомендуется использовать для прямого определения в пробах. Особенно это справедливо в случае нефтяных коксов, углей и других углеродных и углеродистых материалов, содержащих не менее 95 % углерода. Таким образом, чтобы получить абсолютные величины концентраций примесей в коксе, необходимо независимое определение углерода. Обычно для этого используют сжигание пробы с последующим определением углекислого газа методами газовой хроматографии или

ИК-спектроскопии. Предварительное сжигание или озоление пробы существенно усложняет анализ. Однако этого можно избежать, если рентгенофлуоресцентному анализу подвергнуть два вида образцов – исходного нефтяного кокса и смеси кокса с известным веществом, которое хорошо определяется методом рентгеновской флуоресценции [81].

В качестве такого вещества был выбран карбонат кальция. Эмпирически было установлено, что для получения воспроизводимых результатов порошок нефтяного кокса и карбонат кальция нужно смешивать в пропорции не менее 2:1 по массе. При этом в смеси кокса с карбонатом кальция необходимо определять всего два элемента: кальций и серу. Содержание остальных исследуемых элементов рассчитывается по данным этих двух анализов [81].

Действительно, пусть нефтяной кокс и карбонат кальция смешаны в соотношении  $n:1$ , а по результатам рентгенофлуоресцентного анализа массовое соотношение  $\text{CaCO}_3:\text{S}$  равно  $k$ . Тогда массовое отношение кокса к сере равно  $n \cdot k:1$ . Отсюда содержание серы в % масс. в коксе составит [81]:

$$S = 100/(n \cdot k), \% \text{ масс.}, \quad (2.1)$$

где  $n$  - количество частей нефтяного кокса на 1 часть  $\text{CaCO}_3$ ,  $k$  - соотношение  $\text{CaCO}_3:\text{S}$ .

Массовое содержание серы определяется именно вышеприведенным выражением, а не похожим на него  $100/(1+n \cdot k)$ , как можно было бы предположить. Сера изначально входит в состав образца нефтяного кокса, как углерод и другие компоненты, поэтому навеска содержит  $n \cdot k - 1$  частей углерода и других компонентов нефтяного кокса (включая сорбированную воду) и 1 часть серы. Содержание оксидов других компонентов рассчитываем из пропорции [81]:

$$X = S \cdot (B/A), \quad (2.2)$$

где  $S$  - содержание серы по формуле 1, %,  $A$  – содержание серы по результатам анализа чистого нефтяного кокса, %,  $B$  – содержание оксида определяемого элемента по результатам анализа чистого нефтяного кокса, %.

Содержание определяемого элемента в оксиде рассчитываем по формуле [81]:

$$Y = X \cdot (yM_Y / (yM_Y + zM_O)), \quad (2.3)$$

где  $y, z$  – количество атомов определяемого элемента и кислорода в оксиде соответственно,  $M_Y, M_O$  – молярные массы определяемого элемента и кислорода соответственно.

## **2.7 Микроструктурный анализ морфологии нефтяного кокса из декантояля методом сканирующей электронной микроскопии**

Морфология полученных из декантояля образцов сырого (1Д-7Д) и прокаленного (1ДП-7ДП) нефтяных коксов была исследована с использованием сканирующей электронной микроскопии на Tescan Vega 3 LMN [80]. Для исследования микроструктуры образцы полученных нефтяных коксов были измельчены до крупности частиц менее 100 мкм.

Электронно-микроскопическое изображение частиц нефтяного кокса получали во вторичных электронах в режиме сканирования Resolution. Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ, ток эмиссии – 120 мкА. Скорость сканирования при накоплении СЭМ-изображения составляла 100 мкс/пк. Ввиду высокой электропроводности образцов нанесение посторонних покрытий не производилось. Результаты исследований представлены в виде СЭМ-изображений.

## 2.8 Рентгеноструктурный анализ нефтяного кокса из гудрона, асфальта и декантояля

Рентгеноструктурный анализ образцов нефтяного кокса из гудрона (1Г, 2Г, 3Г), асфальта (1А, 2А, 3А), и декантояля (сырого – 1Д-7Д и прокаленного – 1ДП-7ДП) проводили с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-7000 Shimadzu (CuK $\alpha$ -излучение, 2,7 кВт) при комнатной температуре по методу поликристалла. Съёмка рентгенограмм проводилась при больших временах накопления (2 с) и шаге сканирования 0,02°. Асимметричные рефлексы нефтяных коксов были разложены на пики, профиль которых описывается Гауссианом с максимумом на углах 2 $\theta$ , характеризующих определенные структурные составляющие образцов полученных на лабораторной установке нефтяных коксов [80].

Для подробной оценки тонкой структуры нефтяных коксов рентгеноструктурным методом в данной работе были использованы межплоскостные расстояние по величине дифракционных максимумов (002) и (100), а также размеры области когерентного рассеяния в направлениях осей «с» (средняя высота кристаллитов  $L_c$ ) и «а» (средний диаметр гексагональных слоев  $L_a$ ). Для определения межплоскостного расстояния ( $d_{002}$  и  $d_{100}$ ) в Å полученных сырых и прокаленных образцов нефтяного кокса расчет проводили согласно уравнению Вульфа-Брэгга [82,83]:

$$d = \lambda / 2 \sin \theta , \quad (2.4)$$

где  $\lambda = 1,5406$  – длина волны рентгеновского излучения для CuK $\alpha$ , Å;  $\theta$  – угол дифракции Брэгга, рад.

Средний линейный размер кристаллитов  $L_c$  и  $L_a$  определяли в Å по уравнению Шерера [84]:

$$L_c = 0,89 \lambda / \beta_{002} \cos \theta_{002} \text{ и } L_a = 0,89 \lambda / \beta_{100} \cos \theta_{100} , \quad (2.5)$$

где 0,89 – постоянная Шерера, которая для коксов условно установлена одинаковой для единообразия в опубликованных результатах [85];  $\beta$  – ширина дифракционной линии на половине высоты максимума (в рад) за вычетом аппаратной ширины пика  $b = 0,2$  °.

## Выводы к главе 2

1. В качестве объектов диссертационных исследований выбраны продукты, полученные при переработке смеси западносибирских нефтей, разделенные на три группы: 1) сырье для лабораторного коксования, полученное на промышленных установках на НПЗ – гудрон, асфальт и декантойль; 2) дистиллятные и остаточные фракции, полученные на промышленных установках НПЗ, используемые в качестве компонентов низкосернистых судовых остаточных топлив – гидроочищенная прямогонная дизельная фракция, дизельная фракция гидрокрекинга, легкий газойль каталитического крекинга, висбрекинг-остаток; 3) нефтяной кокс, углеводородный газ и дистилляты – бензин, легкий газойль, тяжелый газойль лабораторного процесса коксования гудрона, асфальта и декантойля; прокаленные при 1100 °С образцы нефтяного кокса из декантойля.

2. Разработан метод коксования и изготовлена лабораторная установка в Санкт-Петербургском горном университете, включающая реакторный блок, блок охлаждения, продуктовый блок и электрический блок управления и позволяющая в течение заданного времени контролировать скорость нагрева коксуемой массы, давление и температуру процесса, а также получать представительные образцы дистиллятов и нефтяного кокса для последующего анализа, снимать материальный баланс процесса коксования.

3. Разработан метод описания стабильности судовых остаточных топлив с использованием трехкомпонентной фазовой диаграммы, предназначенный для применения при приготовлении топлив селективным компаундированием. Преимуществом данного метода является возможность определения граничных условий содержаний каждого компонента в смеси и установление «областей стабильности» в готовых смесях с учетом остальных требований к судовому остаточному топливу.

4. Предложен метод количественного определения серы и микроэлементов в нефтяном коксе с использованием рентгенофлуоресцентного анализа и добавок без предварительного озоления образцов. Метод заключается в рентгенофлуоресцентном анализе двух видов образцов – исходного нефтяного кокса и смеси кокса с добавкой, смешении кокса и добавки в количестве не менее 2:1 по массе, определении в смеси стандартного элемента и серы и расчете конечного содержания элемента в образце.

5. В качестве методов оценки морфологии нефтяных коксов будут использованы сканирующая электронная микроскопия и рентгеноструктурный анализ с установлением межплоскостных расстояний по величине дифракционных максимумов (002) и (100), а также размеров областей когерентного рассеяния в направлениях осей «с» (средняя высота кристаллитов  $L_c$ ) и «а» (средний диаметр гексагональных слоев  $L_a$ ), определением межплоскостных расстояний  $d_{002}$  и  $d_{100}$ .

### ГЛАВА 3. КОКСОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ НА ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКЕ И АНАЛИЗ КАЧЕСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ ДИСТИЛЛЯТНЫХ ПРОДУКТОВ

#### 3.1 Анализ показателей качества сырья для проведения процесса замедленного коксования на лабораторной установке

В качестве сырья коксования для проведения диссертационных исследований были взяты гудрон, асфальт и декантойль, полученные на НПЗ из смеси западносибирских нефтей.

Анализ качества сырья коксования оценивали по показателям, которые напрямую или косвенно характеризуют его способность к превращению в нефтяной кокс при высокотемпературном термоллизе (таблица 3.1) [71,79,80].

Таблица 3.1 – Анализ показателей качества сырья процесса замедленного коксования [71,79,80]

Физико-химические свойства	Гудрон	Асфальт	Декантойль
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	993,4	1024,0	1042,9
Коксуемость, %	11,61	15,32	6,11
Содержание серы, %	1,37	1,60	0,13
Вязкость условная по Брукфильду при 80 °С, с	329	391	-
- соответствующая ей кинематическая, мм <sup>2</sup> /с	2437	2896	-
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм <sup>2</sup> /с	-	-	31
Содержание золы, %	0,16	0,18	0,04
Температура вспышки, °С	344	> 344	161
Температура потери текучести, °С	+ 40	+ 60	-
Фракционный состав, % об.:			
- температура начала кипения, °С	374	457	192
- 5 % выкипает при	508	512	310
- 10 % выкипает при	517	532	345
- 50 % выкипает при	-	-	414
- температура конца кипения, °С	525	543	524
- выход, % об.	13	14	84

Чем выше плотность, тем выше склонность к коксообразованию. То же самое относится к показателю вязкости нефтепродуктов. На самом деле склонность к коксообразованию и физико-химические показатели качества сырья коксования определяет его групповой углеводородный состав (таблица 3.2) [71].

Таблица 3.2 – Анализ группового углеводородного состава сырья коксования (% масс.) [71]

Сырье	Парафино - нафтеновые	Ароматические			Смолы		Асфальтены
		легкие	средние	тяжелые	I	II	
Гудрон	19,2	10,4	9,9	37,9	9,1	11,5	2,0
Асфальт	8,7	8,6	10,5	40,6	16,2	12,2	3,2
Декантойль	16,9	3,6	2,7	72,2	3,1		1,5

Плотность и вязкость нефтепродуктов возрастают в ряду следующих групп углеводородов: парафино-нафтеновые, ароматические (легкие, средние, тяжелые), смолы (I и II), асфальтены. Это подтверждается возрастанием значений показателей плотности и вязкости у асфальта по сравнению с гудроном, соответственно для плотности с 993,4 до 1024,0 кг/м<sup>3</sup> и для вязкости - с 329 до 391 с; в то время как в асфальте содержание ароматической и смолисто-асфальтеновой частей (67,3 и 31,6 %) выше, чем у гудрона (58,2 и 22,6 %). В декантойле за счет повышения содержания ароматических углеводородов, по сравнению с гудроном и асфальтом до 78,5 % (в том числе тяжелой ароматики до 72,2%) также возрастает плотность до 1042,9 кг/м<sup>3</sup>.

Было определено содержание микроэлементов в сырье коксования (таблица 3.3) для последующей оценки влияния режимных параметров процесса на количественный переход этих металлов в средние и тяжелые дистиллятные фракции. Все содержащиеся в сырье коксования металлы (V, Ni, Fe и др.) сконцентрированы в их смолисто-асфальтеновой части, а также большая часть азота, кислорода и значительная часть (50-66 %) серы [71].

Таблица 3.3 – Анализ содержания микроэлементов в сырье коксования [71]

Сырье	Содержание микроэлементов в сырье коксования, ppm										
	V	Ni	Fe	Cu	Zn	Co	Mn	Cr	Ca	Mo	Cd
Гудрон	41,0	27,0	110,0	2,6	7,3	11,0	1,3	7,0	24	3,0	6,0
Асфальт	50,0	30,0	30,0	2,0	8,5	3,0	2,0	8,0	30	3,2	6,4
Декантойль	0,3	2,2	7,4	-	-	-	-	-	-	-	-

Видно, что суммарное содержание ванадия и никеля в гудроне (68 ppm) меньше, чем в асфальте (80 ppm), так как в процессе пропановой деасфальтизации гудрона выход асфальта составляет около 65 %, и именно в нем происходит концентрирование металлов. Наименьшее содержание ванадия (0,3 ppm) и никеля (2,2 ppm) имеет декантойль, что делает его наилучшим сырьем коксования для получения углеродного материала с самым низким содержанием примесей [71].

### 3.2 Влияние параметров процесса коксования различных видов сырья на выход получаемых продуктов

В первую очередь в работе оценивалось влияние двух входных факторов – температуры коксования и избыточного давления для каждого из исследуемых видов сырья. Кроме того, контролировались такие входные факторы как время нагрева до конечной температуры, средняя скорость нагрева коксового слоя, время выдержки коксующегося слоя в изотермическом режиме при достижении конечной температуры, масса сырья.

Режимные параметры процесса коксования гудрона, асфальта и декантоля на лабораторной установке коксования приведены в таблице 3.4 [71,79,80].

Таблица 3.4 – Параметры технологического режима коксования гудрона, асфальта и декантоля на лабораторной установке [71,79,80]

Шифр опыта	Сырье	Давление, МПа (изб.)	Температура коксового слоя (конечная температура процесса), °С	Время нагрева до конечной температуры, мин.	Средняя скорость нагрева коксового слоя, °С/мин.	Время выдержки при достижении конечной температуры, мин.	Масса сырья, г
1Г	гудрон	0,15	500	255	1,96	0	1500
2Г		0,25	500	230	2,17	0	1500
3Г		0,35	500	250	2,00	0	1500
1А	асфальт	0,15	500	235	2,13	0	1500
2А		0,25	500	215	2,33	0	1500
3А		0,35	500	250	2,00	0	1500
1Д	декан- тоиль	0,35	480-488	285	1,68	60	280
2Д		0,35	490-500	250	1,92	90	246
3Д		0,35	500-510	325	1,54	60	225
4Д		0,15	500-503	360	1,39	65	257
5Д		0,25	500-510	295	1,69	65	246
6Д		0,45	500-506	250	1,88	90	270
7Д		0,55	503-512	255	1,97	45	260

Загрузка по сырью при коксовании гудрона и асфальта составляла 1500 г, а при коксовании декантойля – 225-280 г. Скорость нагрева до конечной температуры коксования варьировалась для гудрона от 1,96 до 2,17 °С/мин., для асфальта – от 2,00 до 2,33 °С/мин. и для декантойля – от 1,39 до 1,97 °С/мин. Скорость нагрева оценивалась по термопаре, которая находилась в нижней части реактора внутри коксующегося слоя. Время изотермического режима по достижении конечной температуры коксования декантойля составляло 45-90 мин., а при коксовании гудрона и асфальта изотермический режим не применялся.

При коксовании гудрона и асфальта – термопары, расположенные в нижней и верхней частях коксующегося слоя, позволяли отслеживать характер изменения температуры от времени, при этом скорость нагрева была постоянной, а, следовательно, все отклонения от линейного закона связаны с химическими превращениями и фазовыми переходами нефтяного сырья в продукты коксования.

На рисунке 3.1 приведены графики зависимости изменения температур верха и низа коксующегося слоя от времени коксования сырья при избыточном давлении 0,15, 0,25 и 0,35 МПа для гудрона (*a, б, в*) и асфальта (*г, д, е*) [71].

В середине процесса коксования при температуре примерно от 200 до 400 °С в каждом эксперименте с гудроном и асфальтом происходит изменение температур в коксующемся слое таким образом, что низ слоя становится горячее верха. Также данный интервал температур сопровождается началом и интенсивным выделением газожидкостных продуктов. Соответственно протекают эндотермические реакции крекинга с образованием газожидкостных продуктов и экзотермические реакции синтеза с образованием нефтяного кокса [71].

На рисунке 3.2 приведены графики зависимости изменения температуры коксующегося слоя и верха реактора от времени коксования декантойля. Для данной серии экспериментов не удается установить аналогичную зависимость, как в случае с гудроном и асфальтом. Верхняя термопара находится над коксующимся слоем, и изменения показаний прибора, подключенного к этой термопаре, фиксируют изменения температуры, связанные в первую очередь с ростом и снижением давления в реакторе при закрытии и открытии игольчатого крана, необходимые для поддержания заданной по условиям эксперимента величины избыточного давления. Однако, как и в случае с гудроном и асфальтом, при коксовании декантойля при температуре примерно от 200 до 400 °С происходит рост градиента температуры, фиксируемый верхней термопарой, который также соответствует началу и интенсивному выделению газожидкостных продуктов.

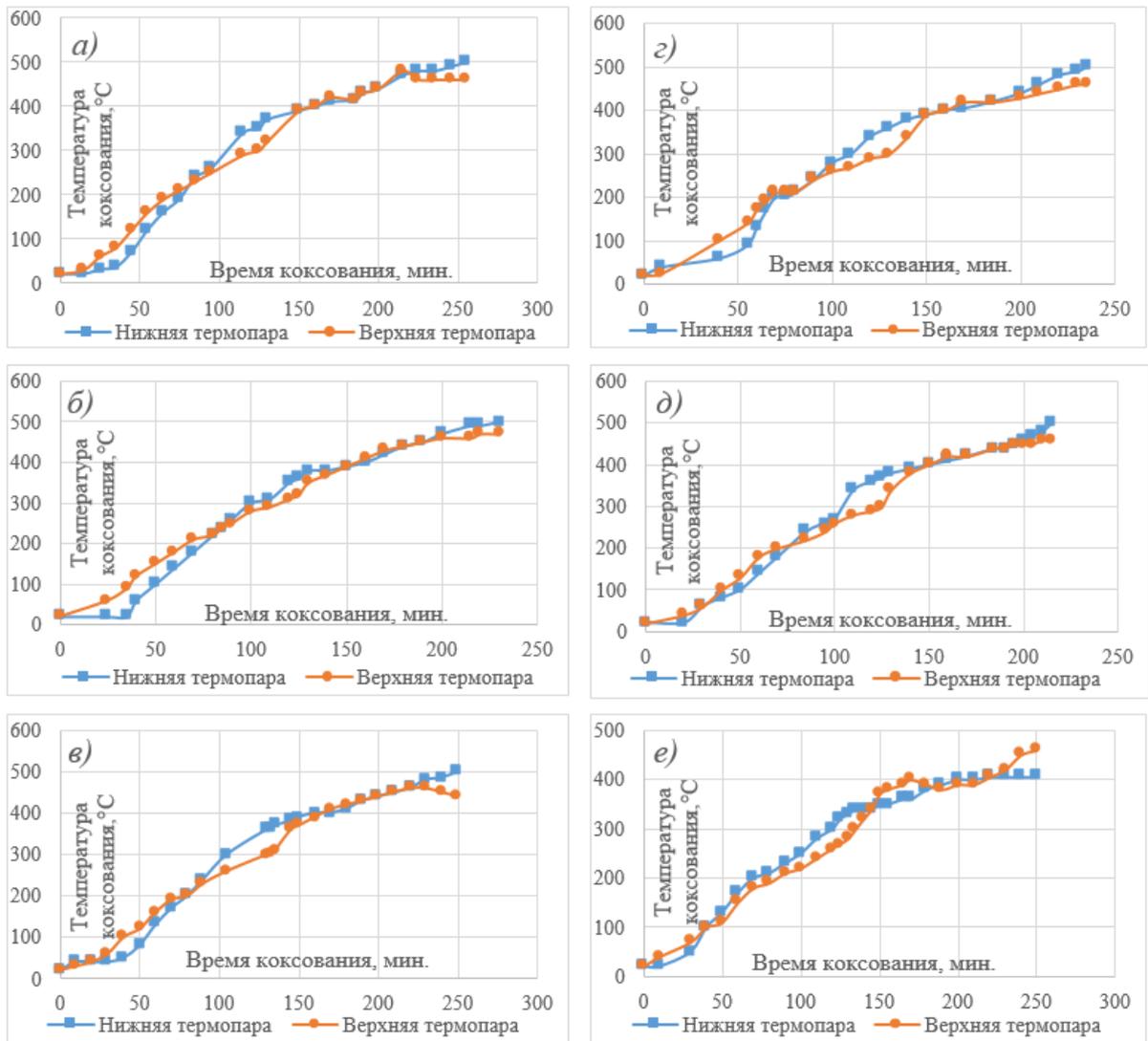


Рисунок 3.1 – Графики зависимости температуры верха и низа коксующегося слоя от времени коксования при температуре 500 °С и избыточном давлении 0,15, 0,25 и 0,35 МПа для гудрона (*а* – 1Г, *б* – 2Г, *в* – 3Г) и асфальта (*г* – 1А, *д* – 2А, *е* – 3А) [71]

В процессе коксования гудрона, асфальта и декантояля были получены углеводородный газ, нефтяной кокс и сумма дистиллятов, которая в последствии разгонялась на бензиновую фракцию (н.к. - 180 °С), легкий газойль (180-360 °С) и тяжелый газойль (360 °С - к.к.), за исключением суммы дистиллятов коксования декантояля, которые были разогнаны на БЗК (н.к. – 180 °С) и смесь ЛГЗК и ТГЗК (180 °С - к.к.). Материальный баланс опытов по коксованию гудрона, асфальта и декантояля при различном давлении с учетом потерь приведен в таблице 3.5.

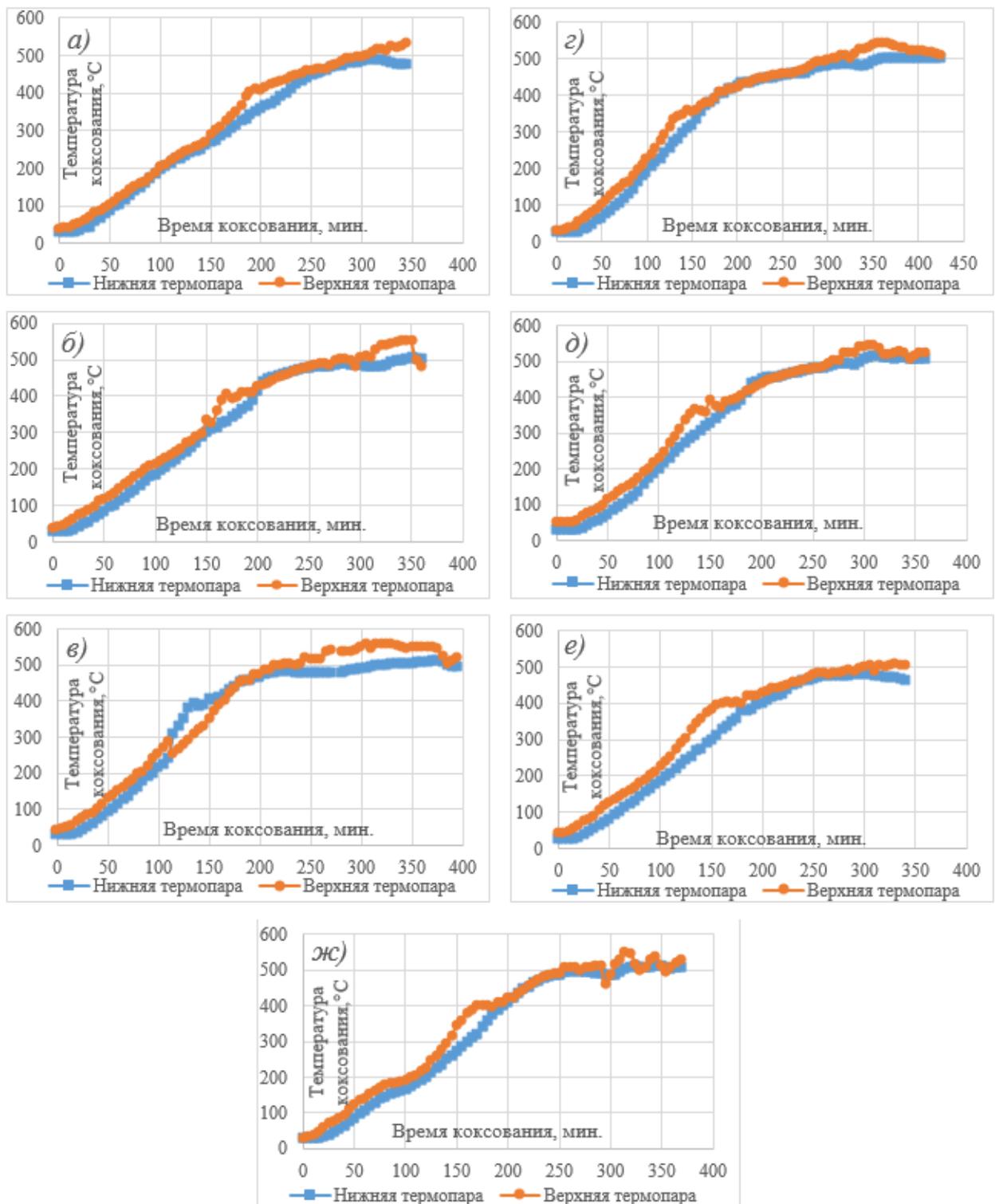


Рисунок 3.2 – Графики зависимости температуры коксующегося слоя декантойля и верха реактора от времени коксования: а) – 1Д (давление 0,35 МПа, температура 480-488 °С); б) – 2Д (давление 0,35 МПа, температура 490-500 °С); в) – 3Д (давление 0,35 МПа, температура 500-510 °С); г) – 4Д (давление 0,15 МПа, температура 500-503 °С); д) – 5Д (давление 0,25 МПа, температура 500-510 °С); е) – 6Д (давление 0,45 МПа, температура 500-506 °С); ж) – 7Д (давление 0,55 МПа, температура 503-512 °С)

Таблица 3.5 – Материальный баланс коксования гудрона, асфальта и декантояля на лабораторной установке [71,79]

Шифр опыта	Взято	Получено, % масс.				
	Сырье	Углеводородный газ (+ потери)	БЗК	ЛГЗК	ТГЗК	Нефтяной кокс
1Г	Гудрон 100 % масс.	13,47	8,63	33,52	21,38	23,00
2Г		15,40	8,72	34,40	18,15	23,33
3Г		16,26	9,07	35,46	14,54	24,67
1А	Асфальт 100 % масс.	15,00	7,59	26,87	21,87	28,67
2А		15,27	8,50	29,72	16,51	30,00
3А		16,27	9,02	31,38	12,33	31,00
1Д	Декантояль 100 % масс.	20,00	6,57	27,00		46,43
2Д		18,54	5,88	28,83		46,75
3Д		18,84	6,63	29,09		45,43
4Д		14,32	5,06	47,93		32,68
5Д		14,02	4,72	43,45		37,80
6Д		16,78	8,24	22,39		52,59
7Д		18,92	8,63	22,83		49,62

Общей закономерностью при коксовании гудрона и асфальта является увеличение выхода кокса и газа при увеличении давления с 0,15 до 0,35 МПа при конечной температуре коксования 500 °С. При коксовании декантояля также можно отметить сохранение этого тренда при увеличении избыточного давления коксования с 0,15 до 0,55 МПа. При повышении давления степень испарения реакционно-способных молекул замедляется, увеличивается их время пребывания в жидкой фазе, что приводит к снижению выхода жидких продуктов и увеличению выхода кокса. Данная закономерность вызвана протекающими реакциями крекинга образующихся жидких дистиллятов до углеводородных газов и реакциями синтеза до кокса, при этом, соответственно, с увеличением давления происходит уменьшение выхода суммы дистиллятов, а именно тяжелого газойля [71].

Анализ результатов по выходу отдельных фракций дистиллятов показал, что при изменении давления коксования гудрона от 0,15 до 0,35 МПа происходит увеличение выхода бензина на 5,09 % (от первоначального), легкого газойля - на 5,78 %, а тяжелого газойля становится меньше на 31,99 % (от его первоначального содержания при давлении коксования 0,15 МПа). При переходе на более тяжелое сырье - от гудрона к асфальту общая закономерность

по изменению количества продуктов при увеличении давления коксования сохраняется, однако фактические значения по выходам бензина и легкого газойля становятся больше, соответственно, в 3,7 и 2,9 раза. Выход тяжелого газойля в случае коксования асфальта снижается на 43,62 % при увеличении давления процесса от 0,15 до 0,35 МПа.

С увеличением давления коксования декантоyle от 0,15 до 0,55 МПа выход смеси легкого и тяжелого газойлей уменьшается практически вдвое с 47,93 до 22,83 % масс., а бензина, наоборот увеличивается с 14,32 до 18,92 % масс.

Выход углеводородных газов в процессе коксования на лабораторной установке возрастает с повышением избыточного давления процесса коксования гудрона и асфальта от 0,15 до 0,35 МПа. Выход газов составляет от 13,47 до 16,26 % при коксовании гудрона и достигает значений в интервале от 15,0 до 16,27 % при коксовании асфальта [73]. При коксовании декантоyle выход газа с учетом потерь для всех проведенных опытов (1Д-7Д) сохраняется в интервале значений от 14,02 до 20,00 % масс.

Выход нефтяного кокса увеличивается с 23,00 до 24,37 % масс. и с 28,67 до 31,00 % масс. при изменении давления коксования от 0,15 до 0,35 МПа для гудрона и асфальта соответственно. Для нефтяного кокса из декантоyle повышение выхода с 32,68 до 49,62-52,59 % масс. происходит при повышении избыточного давления коксования с 0,15 до 0,55 МПа. Полученные в результате проведения лабораторных испытаний повышенные значения выхода по нефтяному коксу, особенно при коксовании декантоyle, по сравнению с промышленными и полупромышленными пробегами обусловлены тем, что лабораторные испытания по коксованию не полностью повторяют промышленные условия проведения процесса на установках замедленного коксования. В частности, сырье в лабораторных условиях загружается только один раз, нагревается и коксуется непрерывно на протяжении всего процесса по мере постепенного повышения температуры коксующегося слоя, а в промышленности – подача сырья в реактор осуществляется непрерывно уже в нагретом состоянии до необходимой температуры коксования, при лабораторных испытаниях создаются более идеальные условия для протекания процессов зарождения мезофазы и реакций термополиконденсации нефтяного сырья, а следовательно выход углеродного материала завышен за счет вовлечения больших количеств тяжелых ароматических углеводородов и снижения образования суммы дистиллятов [79].

Таким образом, можно отметить, что наибольшее влияние повышение давления коксования в интервале значений от 0,15 до 0,35 МПа для исследуемых видов сырья оказывает на выход нефтяного кокса при температурах процесса от 500 до 510 °С при коксовании декантоyle – высокоароматизированного дистиллята, в меньшей степени для нефтяных остатков – гудрона и асфальта. Градиент изменения выхода нефтяного кокса от давления коксования гудрона составляет 0,33 и 1,67 % масс./0,1 МПа при повышении давления от 0,15 до 0,25 МПа и

от 0,15 до 0,35 МПа соответственно; при коксовании асфальта – 1,33 и 2,33 % масс./0,1 МПа (от 0,15 до 0,25 МПа и от 0,15 до 0,35 МПа соответственно); при коксовании декантойля – 5,12 и 12,75 % масс./0,1 МПа (от 0,15 до 0,25 МПа и от 0,15 до 0,35 МПа соответственно).

### 3.3 Анализ углеводородного состава и показателей качества углеводородных газов и дистиллятов коксования гудрона, асфальта и декантойля

#### 3.3.1 Анализ углеводородного и микроэлементного составов дистиллятов процесса коксования гудрона, асфальта и декантойля

Одним из продуктов процесса коксования является бензиновая фракция, полученная из суммы дистиллятов коксования фракционированием, имеющая пределы выкипания н.к.-180 °С.

Результаты определения углеводородного состава бензиновой фракции замедленного коксования гудрона, асфальта и декантойля приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Углеводородный состав бензинов коксования гудрона, асфальта и декантойля

Продукт	Шифр опыта	Давление (изб.), МПа	Парафины		Нафтены	Олефины	Ароматические
			н-	изо-			
БЗК гудрона	1Г	0,15	23,6	26,7	15,6	21,4	12,7
	2Г	0,25	24,6	26,6	15,9	20,4	12,5
	3Г	0,35	24,9	26,4	16,7	19,8	12,2
БЗК асфальта	1А	0,15	23,5	25,8	16,7	19,4	14,6
	2А	0,25	24,4	25,9	17,1	18,9	13,7
	3А	0,35	25,4	25,6	17,0	18,5	13,5
БЗК декантойля	1Д	0,35	26,58	13,57	6,89	32,68	20,35
	2Д	0,35	24,48	13,87	7,15	33,13	21,33
	3Д	0,35	24,52	14,13	9,09	31,61	20,61
	4Д	0,15	22,95	13,99	5,55	35,15	22,35
	5Д	0,25	24,10	14,08	6,55	35,70	19,58
	6Д	0,45	25,54	13,46	7,53	30,85	22,61
	7Д	0,55	25,67	14,58	8,11	27,02	24,57

Результаты анализа влияния температуры и давления коксования на групповой углеводородный состав бензинов позволяют говорить о некоторых закономерностях. С увеличением избыточного давления коксования от 0,15 до 0,35 МПа для гудрона и асфальта и от 0,15 до 0,55 МПа для декантойля происходит повышение содержания н-парафиновых углеводородов с 23,6 до 24,9 %, с 23,5 до 25,3 % и с 22,95 до 25,67 % для БЗК гудрона, асфальта

и декантойля соответственно. Содержание нафтеновых углеводородов при повышении избыточного давления коксования от 0,15 до 0,35 МПа для гудрона и асфальта и от 0,15 до 0,55 МПа для декантойля возрастает с 15,6 до 16,7 %, с 16,7 до 17,0 % и с 5,55 до 8,11 % соответственно. При повышении температуры коксования декантойля от 480-488 до 490-500 и 500-510 °С также происходит рост содержания нафтенов с 6,89 до 9,09 %. Содержание олефиновых углеводородов, наоборот уменьшается с ростом давления в указанных выше интервалах и принимает значения от 21,4 до 19,8 %, от 19,4 до 18,5 % и от 35,15 до 27,02 % для БЗК гудрона, асфальта и декантойля соответственно. Количество ароматических углеводородов аналогично олефиновым уменьшается с ростом давления коксования гудрона и асфальта, соответственно с 12,7 до 12,2 % и с 14,6 до 13,5 %.

Легкий газойль коксования был выделен фракционированием из суммы дистиллятов и имеет пределы выкипания 180-360 °С, а тяжелый газойль коксования – тяжелая фракция, оставшаяся от суммы дистиллятов, выкипающая выше 360 °С [71].

Анализ углеводородного состава средних и тяжелых дистиллятов коксования, полученных из асфальта и гудрона при избыточном давлении от 0,15 до 0,35 МПа и конечной температуре 500 °С представлен в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Углеводородный состав средних и тяжелых дистиллятов коксования гудрона и асфальта [71]

Продукт	Шифр опыта	Давление (изб.), МПа	Парафино - нафтеновые	Ароматические			Смолы	
				легкие	средние	тяжелые	I	II
ЛГЗК гудрона	1Г	0,15	68,2	6,9	12,6	9,4	1,3	1,6
	2Г	0,25	66,9	6,8	12,2	10,9	1,3	1,9
	3Г	0,35	65,7	7,1	11,3	11,9	1,4	2,6
ЛГЗК асфальта	1А	0,15	60,5	16,0	11,9	8,1	1,7	1,8
	2А	0,25	59,3	15,7	12,8	8,2	1,8	2,2
	3А	0,35	57,6	15,1	14,6	8,2	1,8	2,7
ТГЗК гудрона	1Г	0,15	52,0	10,1	11,1	20,3	2,9	3,6
	2Г	0,25	51,2	10,0	10,5	20,6	3,3	3,4
	3Г	0,35	49,9	12,9	9,1	21,3	3,3	3,5
ТГЗК асфальта	1А	0,15	44,9	12,1	9,5	25,0	4,2	4,3
	2А	0,25	42,0	16,1	8,1	25,3	3,9	4,6
	3А	0,35	38,6	19,6	7,9	25,7	3,5	4,7

С увеличением давления процесса с 0,15 до 0,35 МПа происходит уменьшение содержания парафино-нафтеновых углеводородов в легком газойле коксования гудрона и асфальта, соответственно, с 68,2 до 65,7 % и с 60,5 до 57,6 %. Легких ароматических углеводородов в легком газойле коксования гудрона в 2,1-2,3 раза меньше, чем в легком газойле коксования асфальта. При этом существенной разницы в содержании средних ароматических углеводородов между средними дистиллятами коксования гудрона и асфальта нет, и оно принимает значения 11,3-12,6 % для ЛГЗК гудрона и 11,9-14,6 % для ЛГЗК асфальта. Тяжелых ароматических углеводородов в легком газойле коксования асфальта примерно на 1-3 % меньше, чем в легком газойле коксования гудрона [71].

Как и в случае с легкими газойлями, с увеличением давления коксования с 0,15 до 0,35 МПа снижается содержание парафино-нафтеновых углеводородов с 52,0 до 49,9 % (на 2,1 %) и с 44,9 до 38,6 % (на 6,3 %), соответственно, в тяжелом газойле коксования гудрона и асфальта. Содержание смол в ТГЗК практически не менялось в процессе коксования с изменением давления в изучаемом интервале значений от 0,15 до 0,35 МПа и составило 6,5-6,8 % для гудрона и 8,2-8,5 % для асфальта.

К общим закономерностям влияния увеличения давления коксования тяжелых нефтяных остатков с 0,15 до 0,35 МПа при конечной температуре процесса 500 °С на групповой углеводородный состав ЛГЗК и ТГЗК можно отнести следующее:

1. Происходит уменьшение содержания парафино-нафтеновых углеводородов в ЛГЗК и ТГЗК гудрона и асфальта, при этом в большей степени для ТГЗК асфальта – на 6,3 %, для других фракций на 2,1-2,9 %.

2. Повышение содержания легкой ароматики и снижение средней ароматики во всех ЛГЗК и ТГЗК, за исключением ЛГЗК асфальта, в котором наблюдается обратная зависимость.

3. Общий тренд к повышению содержания тяжелой ароматики и смол также наблюдается в исследуемых ЛГЗК и ТГЗК гудрона и асфальта.

Проведенные исследования позволяют оценить влияние давления коксования декантояля от 0,15 до 0,55 МПа при температуре 500-512 °С (3Д-7Д) и влияние температуры – 480-488, 490-500, 500-510 °С (1Д, 2Д и 3Д соответственно) при постоянном избыточном давлении процесса 0,35 МПа на групповой углеводородный состав смеси ЛГЗК и ТГЗК. Анализ углеводородного состава суммы средних и тяжелых дистиллятов коксования декантояля, полученной при избыточном давлении от 0,15 до 0,55 МПа и температурах коксования 480-512 °С, представлен в таблице 3.8.

При повышении избыточного давления процесса коксования декантояля с 0,15 до 0,45 МПа наблюдается увеличение содержания парафиновых углеводородов, как нормального, так и изо- строения с 6,06 до 10,59 % и с 2,29 до 5,27 % соответственно; незначительный рост

нафтеновых углеводородов с 0,34 до 1,24 % и снижение содержания ароматических углеводородов с 89,34 до 80,24 %. Содержание смол в смеси ЛГЗК и ТГЗК изменяется экстремально с максимумом при давлении 0,35 МПа. Исключением для исследуемого интервала значений давления коксования декантойля является 0,55 МПа, при котором все приведенные выше зависимости носят противоположный характер.

Таблица 3.8 – Углеводородный состав смеси средних и тяжелых дистиллятов коксования декантойля

Продукт	Шифр опыта	Давление (изб.), МПа	Парафиновые		Нафтеновые	Ароматические	Смолы
			н-	изо-			
ЛГЗК + ТГЗК декантойля	1Д	0,35	13,89	6,08	1,32	73,97	4,74
	2Д	0,35	10,14	4,35	1,27	81,09	3,15
	3Д	0,35	9,21	3,01	1,10	83,84	2,84
	4Д	0,15	6,06	2,29	0,34	89,34	1,97
	5Д	0,25	6,88	2,69	0,62	87,60	2,24
	6Д	0,45	10,59	5,27	1,24	80,24	2,66
	7Д	0,55	7,38	2,96	0,79	86,85	2,02

При повышении температуры коксования 480-488, 490-500, 500-510 °С при постоянном избыточном давлении процесса 0,35 МПа с выдержкой изотермического режима в течении 60-90 мин. все указанные выше зависимости по влиянию на углеводородный состав давления коксования от 0,15 до 0,45 МПа являются обратными. Таким образом, при повышении температуры коксования декантойля на 8-10 °С с 480 до 510 °С в смеси ЛГЗК и ТГЗК происходит уменьшение содержания н-парафинов на треть с 13,89 до 9,21 % и изо-парафинов в два раза с 6,08 до 3,01 %. Уменьшается содержание нафтеновых углеводородов и смол с 1,32 до 1,10 % и с 4,74 до 2,84 % соответственно, а содержание ароматических углеводородов, наоборот повышается с 73,97 до 83,84 %.

Микроэлементный состав в дистиллятных фракциях характеризует свойства последних при использовании их в дальнейшем при приготовлении топлив или использовании в последующих процессах очистки.

Результаты анализа микроэлементного состава ЛГЗК и ТГЗК гудрона и асфальта приведены в таблице 3.9 [71].

Таблица 3.9 – Микроэлементный состав средних и тяжелых дистиллятов коксования гудрона и асфальта [71]

Продукт	Шифр опыта	Содержание микроэлементов в дистиллятах коксования, ppm										
		V	Ni	Fe	Cu	Zn	Co	Mn	Cr	Ca	Mo	Cd
ЛГЗК гудрона	1Г	0,16	0,12	2,00	0,10	0,50	0,15	0,10	0,10	24,0	0,18	0,40
	2Г	0,10	0,10	1,50	0,10	0,30	0,12	0,10	0,10	13,0	0,40	0,50
	3Г	0,10	0,10	1,80	0,10	0,30	0,16	0,10	0,10	11,0	0,40	0,50
ЛГЗК асфальта	1А	0,10	0,10	1,50	0,10	0,10	0,13	0,10	0,10	10,0	0,30	0,70
	2А	0,10	0,10	2,00	0,10	0,30	0,18	0,10	0,10	12,0	0,40	0,80
	3А	0,10	0,10	1,60	0,10	0,20	0,15	0,10	0,10	14,0	0,40	0,50
ТГЗК гудрона	1Г	0,60	0,40	7,00	0,20	0,16	0,60	0,16	0,80	40,0	0,40	1,00
	2Г	0,10	0,40	5,00	0,10	0,13	0,50	0,12	0,30	26,0	0,80	1,00
	3Г	0,10	0,20	5,00	0,10	0,20	0,50	0,10	0,13	28,0	0,80	1,40
ТГЗК асфальта	1А	0,10	0,20	2,00	0,40	0,10	2,00	0,15	0,15	29,0	0,80	1,80
	2А	0,10	0,20	2,00	0,20	0,40	1,50	0,30	0,30	30,0	0,90	1,60
	3А	0,50	0,80	2,00	0,20	8,00	1,80	0,30	0,30	40,0	0,60	1,00

Суммарное содержание ванадия с никеля для всех полученных образцов легких газойлей коксования гудрона и асфальта составляет не более 0,20-0,28 ppm. Следовательно, учитывая содержание этих металлов в гудроне и асфальте, при коксовании в средние дистилляты переходит от 0,30 до 0,35 % суммы ванадия с никеля от их содержания в сырье. В полученных образцах тяжелых газойлей коксования гудрона и асфальта суммарное содержание ванадия с никеля составляет не более 1,0-1,3 ppm. Следовательно, учитывая содержание этих металлов в гудроне и асфальте, при коксовании в тяжелые дистилляты переходит от 1,47 до 1,63 % суммы ванадия и никеля от их содержания в сырье. Таким образом в тяжелые газойли переходит ванадия и никеля на 20,4-21,5 % больше, чем в легкие газойли при коксовании гудрона и асфальта в исследуемом интервале избыточных давлений коксования от 0,15 до 0,35 МПа.

### 3.3.2 Анализ физико-химических свойств дистиллятов коксования гудрона, асфальта и декантояля

Полученные в ходе фракционирования суммы дистиллятов БЗК гудрона, асфальта и декантояля были проанализированы по показателям качества, характерным для бензиновых фракций. К таким показателям качества отнесены: плотность, вязкость, содержание серы и сероводорода, йодное число, фракционный состав. Результаты анализа показателей качества бензиновой фракции коксования гудрона и асфальта приведены в таблице 3.10 [71].

Таблица 3.10 – Показатели качества бензинов коксования гудрона и асфальта [71]

Шифр опыта	1Г	2Г	3Г	1А	2А	3А
Давление процесса (изб.), МПа	0,15	0,25	0,35	0,15	0,25	0,35
Физико-химические свойства						
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	747,3	751,0	748,8	768,1	755,7	756,9
Содержание общей серы, %	0,37	0,37	0,37	0,41	0,41	0,41
Содержание сероводорода, %	отсут.	0,0015	0,0025	отсут.	отсут.	0,0020
Йодное число, г I <sub>2</sub> /100 г	67,1	58,5	54,9	64,7	65,0	57,8
Вязкость при 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	0,86	0,85	0,86	0,88	0,88	0,91
Фракционный состав, % об.:						
- температура начала кипения, °С	61	62	64	69	71	70
- 5 % выкипает при	90	91	92	88	92	91
- 10 % выкипает при	104	102	105	105	109	107
- 50 % выкипает при	134	133	134	137	132	132
- 90 % выкипает при	175	173	174	175	172	171
- 95 % выкипает при	178	179	179	177	176	178
- температура конца кипения, °С	180	180	180	180	180	180

Можно отметить, что увеличение избыточного давления коксования асфальта с 0,15 до 0,35 МПа при температуре коксования 500 °С приводит к понижению плотности БЗК асфальта с 768,1 до 756,9 кг/м<sup>3</sup>. В целом при переходе к более тяжелому сырью коксования (от гудрона к асфальту) при прочих равных условиях плотность БЗК при 20 °С возрастает с 747,3-751,0 до 755,7-768,1 кг/м<sup>3</sup>, в том числе и за счет роста содержания ароматических углеводородов (см. таблицу 3.6). Аналогичным образом возрастает и вязкость, измеренная при 20 °С, с 0,85-0,86 до 0,88-0,91 мм<sup>2</sup>/с. Содержание общей серы для БЗК гудрона составляет 0,37 % масс., а для БЗК асфальта – 0,41 % масс. Значения йодного числа для БЗК гудрона и асфальта полностью коррелируют с содержанием непредельных углеводородов (см. таблицу 3.6), а именно: уменьшается при повышении избыточного давления коксования с 0,15 до 0,35 МПа при температуре 500 °С как для гудрона, так и для асфальта, и изменяется в пределах от 54,9-67,1 до 57,8-64,7 г I<sub>2</sub>/100 г. Содержание сероводорода в БЗК гудрона и асфальта не превышает 0.0025 %.

Результаты анализа показателей качества бензинов коксования, полученных фракционированием суммы дистиллятов коксования декантойля опытов 1Д-7Д, приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Показатели качества бензинов коксования декантояля

Шифр опыта	1Д	2Д	3Д	4Д	5Д	6Д	7Д
Давление процесса (изб.), МПа	0,35	0,35	0,35	0,15	0,25	0,45	0,55
Физико-химические свойства							
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	758,7	764,9	764,2	771,2	765,6	763,5	775,0
Содержание общей серы, %	0,001	0,004	0,005	0,002	0,001	0,001	0,001
Фракционный состав, % об.:							
- температура начала кипения, °С	64	62	62	59	63	67	69
- 5 % выкипает при	98	93	94	94	96	96	96
- 10 % выкипает при	112	116	117	116	114	118	119
- 50 % выкипает при	151	145	144	151	146	152	149
- 90 % выкипает при	173	172	175	175	174	173	177
- 95 % выкипает при	177	178	179	177	176	179	179
- температура конца кипения, °С	180	180	180	180	180	180	180

Бензины коксования декантояля отличаются по своим свойствам от БЗК гудрона и асфальта. При избыточном давлении коксования 0,35 МПа и температуре 488-510 °С плотность БЗК декантояля при 20 °С занимает интервалы значений от 758,7 до 764,9 кг/м<sup>3</sup>. При изменении избыточного давления коксования декантояля от 0,15 до 0,35 МПа БЗК декантояля имеет плотности больше, чем БЗК гудрона и асфальта, полученных при аналогичных условиях. Изменение плотности БЗК декантояля при изменении избыточного давления коксования от 0,15 до 0,55 МПа коррелирует с содержанием ароматических углеводородов (см. таблицу 3.6). Содержание серы в БЗК декантояля варьируется в пределах от 10 до 50 ppm.

При анализе результатов значений показателей качества легких газойлей коксования гудрона и асфальта (таблица 3.12), полученных при различном давлении, можно отметить некоторые закономерности. С увеличением давления от 0,15 до 0,35 МПа происходит улучшение низкотемпературных свойств легкого газойля коксования асфальта, таким образом, что температура застывания снижается на 7 °С с - 22 до - 29 °С. Содержание серы при увеличении давления коксования незначительно возрастает с шагом 0,01 % для легкого газойля коксования гудрона и уменьшается для легкого газойля коксования асфальта. Значения вязкости и плотности проходят через экстремум с минимумом при давлении коксования 0,25 МПа для обоих видов исследуемого тяжелого нефтяного сырья. Йодное число, характеризующее содержание ненасыщенных связей, также проходит через экстремум с минимумом при коксовании гудрона и через максимум при коксовании асфальта при давлении процесса 0,25 МПа.

Таблица 3.12 – Показатели качества средних дистиллятов коксования гудрона и асфальта [71]

Шифр опыта	1Г	2Г	3Г	1А	2А	3А
Давление процесса (изб.), МПа	0,15	0,25	0,35	0,15	0,25	0,35
Физико-химические свойства						
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	849,8	846,8	852,6	859,5	856,9	859,2
Содержание общей серы, %	0,87	0,88	0,89	1,07	1,06	1,01
Йодное число, г I <sub>2</sub> /100 г	42,0	35,2	35,6	38,2	38,9	37,6
Вязкость при 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	3,65	3,43	3,68	3,74	3,65	3,95
Температура застывания, °С	- 20	- 18	- 20	- 22	- 25	- 29
Температура вспышки, °С	66	66	67	70	71	64
Фракционный состав, % об.:						
- температура начала кипения, °С	174	175	174	168	169	174
- 5 % выкипает при	188	193	191	196	192	188
- 10 % выкипает при	207	200	202	208	205	201
- 50 % выкипает при	276	263	254	266	256	252
- 90 % выкипает при	335	322	321	331	321	315
- 95 % выкипает при	341	340	336	345	346	336
- температура конца кипения, °С	345	343	340	353	359	348

В то время как показатели качества легкого газойля меняются несущественно, значения параметров качества тяжелого газойля коксования заметно меняются (таблица 3.13), как по групповому химическому составу, так и по коксуемости. Это связано, например, в случае коксования асфальта с дополнительной деструкцией газойлевых компонентов сырья при более длительном пребывании в зоне коксования (из-за повышения давления), что проявляется в резком снижении выхода тяжелого газойля (см. таблицу 3.5) и в увеличении содержания ароматических углеводородов в этой фракции (см. таблицу 3.7).

Результаты анализа показателей качества смеси ЛГЗК и ТГЗК декантояля, полученных фракционированием из суммы дистиллятов путем отгонки бензиновой фракции до 180 °С, приведены в таблице 3.14.

Первое что необходимо отметить – это крайне низкое содержание серы во всех полученных образцах смесей ЛГЗК и ТГЗК при коксовании декантояля, составляющее 0,106-0,160 % масс., в сравнении с аналогичными продуктами коксования гудрона и асфальта. Содержание ТГЗК в смеси ЛГЗК и ТГЗК декантояля позволяет говорить о том, что при повышении избыточного давления коксования в интервале значений от 0,15 до 0,45 МПа

происходит снижение выхода ТГЗК за счет вовлечения полиароматических углеводородов, из которых он состоит в процесс карбонизации и превращения в кокс. Температура потери текучести смеси ЛГЗК и ТГЗК декантойля, полученной коксованием при избыточном давлении от 0,15 до 0,45 МПа принимает значения от - 19 до - 27 °С. Также одним из важных факторов была оценка смеси ЛГЗК и ТГЗК декантойля по показателю качества, характеризующему стабильность судовых остаточных топлив, – осадку со старением. Результаты анализа смеси ЛГЗК и ТГЗК декантойля позволяют говорить о том, что содержание осадка с увеличением избыточного давления коксования уменьшается с 0,030 до 0,004 % масс., что в целом коррелирует с уменьшением содержания ТГЗК в смеси при изменении избыточного давления от 0,15 до 0,55 МПа и температуре 500-512 °С [71].

Таблица 3.13 – Показатели качества тяжелых дистиллятов коксования гудрона и асфальта [71]

Шифр опыта	1Г	2Г	3Г	1А	2А	3А
Давление процесса (изб.), МПа	0,15	0,25	0,35	0,15	0,25	0,35
Физико-химические свойства						
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	929,6	930,3	924,1	945,0	954,6	962,2
Коксуемость по Конрадсону, % масс.	0,10	0,18	0,21	0,12	0,42	0,51
Содержание общей серы, %	1,16	1,21	1,22	1,49	1,52	1,54
Вязкость при 100 °С, мм <sup>2</sup> /с	5,65	5,32	4,43	5,54	5,76	5,65
Температура потери текучести, °С	16	16	14	12	14	16
Температура вспышки, °С	198	195	191	203	207	205
Фракционный состав, % об.:						
- температура начала кипения, °С	335	333	331	329	335	332
- 5 % выкипает при	347	346	344	344	342	341
- 10 % выкипает при	368	378	373	373	373	372
- 50 % выкипает при	378	393	385	392	393	389
- 90 % выкипает при	389	408	405	410	406	405
- 95 % выкипает при	420	430	441	439	435	431
- температура конца кипения, °С	454	462	476	484	480	477

Как можно отметить из данных, приведенных в таблице 3.14, определенное влияние на значения кинематической вязкости смеси ЛГЗК+ТГЗК декантойля оказывает избыточное давление коксования. Так, при увеличении избыточного давления коксования от 0,15 до

0,55 МПа при температурах коксования от 500-512 °С происходит уменьшение кинематической вязкости, измеренной при 50 °С, с 5,289 до 1,872 мм<sup>2</sup>/с.

Таблица 3.14 – Показатели качества смеси средних и тяжелых дистиллятов коксования декантоля

Шифр опыта	1Д	2Д	3Д	4Д	5Д	6Д	7Д
Давление процесса (изб.), МПа	0,35	0,35	0,35	0,15	0,25	0,45	0,55
Содержание ТГЗК в смеси, % масс.	6,68	9,58	13,51	30,71	24,35	4,26	10,22
Физико-химические свойства							
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	958,0	947,0	953,0	990,2	991,2	937,2	972,2
Содержание общей серы, %	0,133	0,124	0,133	0,160	0,169	0,106	0,156
Вязкость при 50 °С, мм <sup>2</sup> /с	1,980	2,329	2,294	5,289	4,036	2,144	1,872
Температура потери текучести, °С	- 19	- 27	- 27	- 26	- 19	- 27	- 1
Температура вспышки, °С	72	70	69	67	69	72	74
Кислотное число, мг КОН / г	0,099	0,062	0,025	0,054	0,075	0,071	0,025
Общий осадок после старения, % масс.	0,025	0,023	0,020	0,030	0,022	0,007	0,004
Фракционный состав ЛГЗК, % об.:							
- температура начала кипения, °С	180	180	180	180	180	180	180
- 5 % выкипает при	186	187	193	203	198	189	195
- 10 % выкипает при	197	206	217	235	235	196	216
- 50 % выкипает при	257	264	287	335	317	255	267
- 90 % выкипает при	342	351	350	351	350	332	307
- 95 % выкипает при	354	356	355	356	357	356	338
- температура конца кипения, °С	360	360	360	360	360	360	360

Для подтверждения того, что изменение данной характеристики в смеси ЛГЗК и ТГЗК декантоля не зависит от температуры измерения кинематической вязкости, а определяется исключительно термобарическими условиями процесса коксования, было проведено изучение вязкостно-температурных свойств этих смесей (3Д-7Д) при температурах определения кинематической вязкости от 30 до 80 °С (таблица 3.15).

Более наглядно полученные результаты по определению вязкостно-температурных свойств смесей ЛГЗК и ТГЗК декантоля представлены на рисунке 3.3. На кривых зависимости изменения кинематической вязкости при температурах измерения в интервале 30-80 °С от

изменения избыточного давления коксования видно, что характер кривых меняется при переходе через значение 0,35 МПа, разделяя график на две области: I область, в которой наклон кривой имеет больший угол и уменьшается при изменении избыточного давления коксования от 0,15 до 0,35 МПа; II область, в которой кривые при изменении избыточного давления коксования от 0,35 до 0,55 МПа располагаются практически горизонтально.

Таблица 3.15 – Влияние избыточного давления коксования декантояля на значение показателя кинематической вязкости смеси средних и тяжелых дистиллятов при температурах 30-80 °С

Шифр опыта	4Д	5Д	3Д	6Д	7Д
Давление коксования (избыточное), МПа	0,15	0,25	0,35	0,45	0,55
Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с					
- при 30 °С	11,207	8,303	4,499	3,505	3,709
- при 40 °С	7,647	5,655	3,227	2,591	2,666
- при 50 °С	5,289	4,036	2,294	2,144	1,872
- при 60 °С	3,825	2,913	1,658	1,819	1,610
- при 80 °С	2,057	1,610	0,958	0,981	0,760

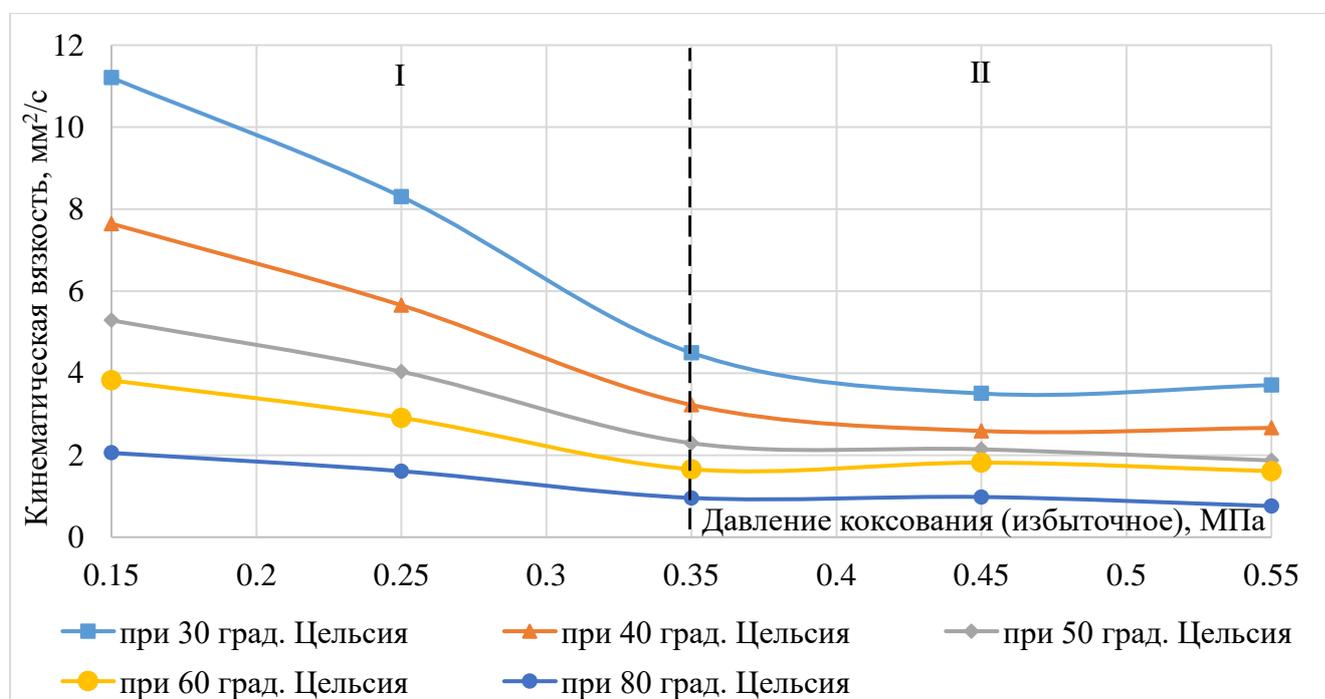


Рисунок 3.3 – Влияние избыточного давления коксования от 0,15 до 0,55 МПа на кинематическую вязкость смесей ЛГЗК и ТГЗК при температурах от 30 до 80 °С, полученных на лабораторной установке

В области I при повышении температур определения кинематической вязкости с 30 до 80 °С, как следствие увеличения ее числовых значений, угол наклона кривой для каждого из определяемых значений кинематической вязкости при температурах измерения равных 30, 40, 50, 60 и 80 °С уменьшается.

### 3.3.4 Анализ состава углеводородных газов процесса коксования гудрона и асфальта

Углеводородные газы коксования во многих случаях не находят квалифицированного применения и сжигаются на факеле, либо поступают в газораспределительную сеть завода для использования в качестве топлива на печах. Всего было проанализировано шесть образцов коксовых газов – три, полученных при коксовании гудрона и три – из асфальта. Давление коксования для каждого из взятых видов сырья поддерживали в интервале от 0,15 до 0,35 МПа с шагом 0,10 МПа. Как отмечено в п. 3.2 выход углеводородных газов (с учетом потерь) при коксовании гудрона составил от 13,47 до 16,26 % масс., а при коксовании асфальта – от 15,00 до 16,27 % масс.

В таблице 3.16 приведены результаты хроматографического анализа газов коксования гудрона (1Г, 2Г, 3Г) и асфальта (1А, 2А, 3А) [73].

Таблица 3.16 – Результаты хроматографического анализа газов замедленного коксования гудрона и асфальта, % масс. [73]

Компонентный состав	Образцы газов коксования					
	1Г	2Г	3Г	1А	2А	3А
Водород	0,62	0,61	0,61	0,71	0,70	0,78
Сероводород	14,20	13,33	15,33	10,89	10,82	10,29
Метан	18,56	15,64	16,65	17,62	19,62	21,01
Этан	14,56	15,97	15,05	16,32	16,05	16,89
Этилен	1,13	2,04	1,59	1,80	1,87	1,31
Пропан	15,65	16,09	16,46	12,79	13,91	17,05
Пропилен	9,36	8,35	7,22	10,83	10,56	9,35
Н-бутан	5,75	7,08	6,97	5,39	6,63	7,05
Изобутан	1,69	2,06	2,17	2,08	2,02	1,99
Сумма бутенов	7,68	7,88	7,42	8,82	7,57	6,03
Сумма C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	10,80	10,95	10,52	12,75	10,07	8,25

Рациональным способом переработки полученных в данном исследовании газов коксования является первоначальное выделение суммы углеводородов C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, которые

содержатся в газах коксования гудрона от 10,52 до 10,95 %, а в газах коксования асфальта – 8,25-12,75 %. На НПЗ выделение суммы углеводородов C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> производят в абсорбционной колонне, где в качестве абсорбента обычно используют легкий газойль замедленного коксования, что позволяет не только «осушить» газ, но и вовлечь жидкие углеводороды в сырьевые ресурсы для последующего приготовления среднедистиллятных видов топлив.

Существенная часть в составе газов коксования представлена олефинами (рисунок 3.4) [73], содержание которых суммарно составляет 16,23-18,27 % для газов коксования гудрона и 16,29-21,45 % для газов коксования асфальта. Выход пропилена выше для газов коксования асфальта при равном давлении процесса и составляет 9,35-10,83 %, против 7,22-9,36 % для газов коксования гудрона. При повышении давления выше 0,25 МПа содержание суммы бутенов становится выше в газах коксования гудрона, по сравнению с газообразными продуктами переработки асфальта, и достигает значений 7,42-7,88 %.

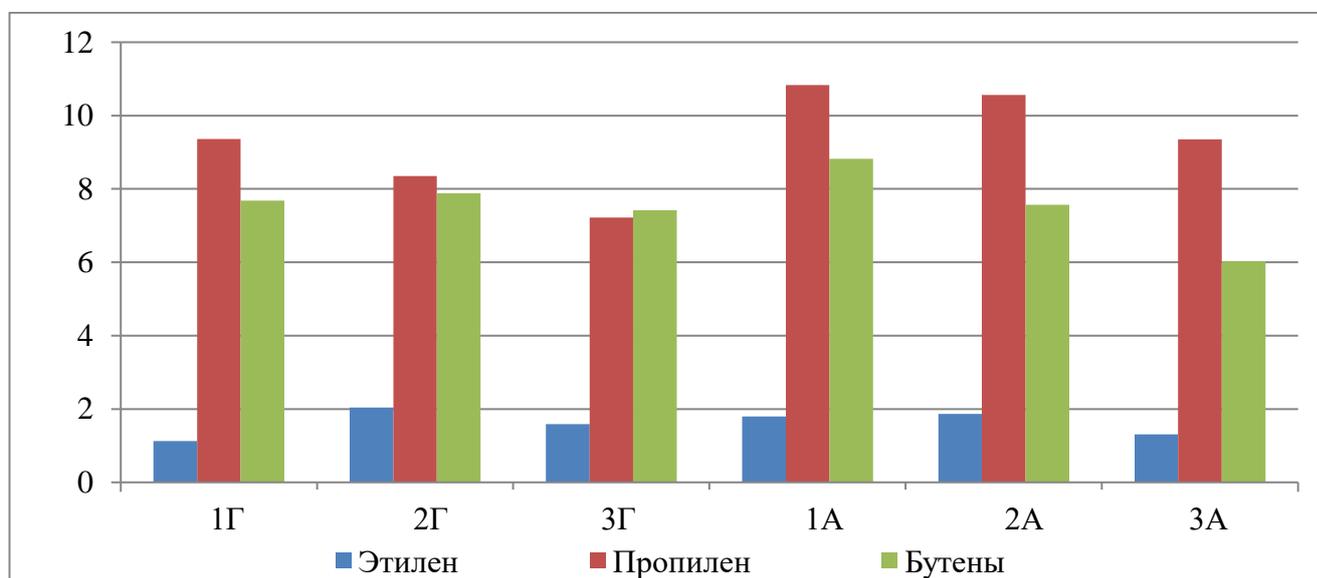


Рисунок 3.4 – Распределение олефинов в газах коксования в зависимости от давления и сырья процесса: гудрон: 1Г – 0,15 МПа; 2Г – 0,25 МПа; 3Г – 0,35 МПа; асфальт: 1А – 0,15 МПа; 2А – 0,25 МПа; 3А – 0,35 МПа [73]

После выделения олефинов при промышленной реализации процесса коксования гудрона и асфальта из смеси западносибирских нефтей, полученные коксовые газы при давлении от 0,15 до 0,35 МПа возможно использовать как газообразное топливо для печей при предварительной сероочистке для предотвращения коррозии оборудования и снижения выбросов SO<sub>x</sub> в атмосферу до требуемых норм ПДК по ГН 2.2.5.686-98 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы», так как в газах коксования гудрона, полученных при различном давлении процесса, содержится 10,29-10,89 % сероводорода, а в газах коксования асфальта – 13,33-15,33 %.

### Выводы к главе 3

1. Анализ углеводородного состава и показателей качества различных видов сырья подтвердил превосходство декантойля, обладающего более высокой плотностью, меньшими коксуюмостью, содержанием серы, вязкостью и зольностью, по сравнению с гудроном и асфальтом, обусловленное превосходящим почти в два раза содержанием полициклических ароматических углеводородов и меньшим содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, серы и металлов в дистиллятном сырье, что является важным для получения анизотропного кокса.

2. Суммарное содержание ванадия и никеля в гудроне (68 ppm) меньше, чем в асфальте (80 ppm), так как в процессе пропановой деасфальтизации гудрона выход асфальта составляет около 65 %, и именно в нем происходит концентрирование металлов. Наименьшее содержание ванадия (0,3 ppm) и никеля (2,2 ppm) имеет декантойль, что делает его наилучшим сырьем коксования для получения углеродного материала с самым низким содержанием примесей.

3. В процессе коксования на лабораторной установке при снятии температурного режима в середине процесса в диапазоне температур от 200 до 400 °С в экспериментах с гудроном, асфальтом и декантойлем происходит рост градиента температур в коксующемся слое, сопровождающийся началом и интенсивным выделением газожидкостных продуктов, который очевидно обусловлен одновременным протеканием эндотермических реакций крекинга с образованием газожидкостных продуктов и экзотермических реакций уплотнения с образованием нефтяного кокса.

4. Общей закономерностью при коксовании гудрона и асфальта является увеличение выхода кокса (с 23,00 до 24,67 и 28,67 до 31,00 % соответственно) и газа при увеличении избыточного давления с 0,15 до 0,35 МПа при конечной температуре коксования 500 °С. При коксовании декантойля также можно отметить сохранение этой зависимости при увеличении избыточного давления коксования с 0,15 до 0,55 МПа.

5. При увеличении избыточного давления коксования от 0,15 до 0,35 (0,55) МПа происходят следующие изменения в количестве образующихся дистиллятов:

- для гудрона: увеличение выхода бензина с 8,63 % до 9,07 % и легкого газойля – с 33,52 до 35,46 %, а содержание тяжелого газойля уменьшается с 21,38 до 14,54 %;

- для асфальта: увеличение выхода бензина с 7,59 % до 9,02 % и легкого газойля – с 26,87 до 31,38 %, а содержание тяжелого газойля уменьшается с 21,87 до 12,33 %;

- для декантойля: увеличение выхода бензина с 4,72 % до 8,63 %, а балансовая смесь легкого и тяжелого газойля уменьшается с 47,93 до 22,83 %.

6. Выход газов при коксовании гудрона составил от 13,47 до 16,26 % и достиг значений в интервале от 15,0 до 16,27 % при коксовании асфальта; при коксовании декантойля он сохраняется в интервале значений от 14,02 до 20,00 % масс.

7. С увеличением избыточного давления от 0,15 до 0,35 (0,55) МПа при коксовании гудрона, асфальта и декантойля в дистиллятных продуктах происходят следующие изменения группового углеводородного состава:

- в бензине коксования: повышение содержания н-парафиновых углеводородов с 23,6 до 24,9 %, с 23,5 до 25,3 % и с 22,95 до 25,67 %; возрастает содержание нафтеновых углеводородов с 15,6 до 16,7 %, с 16,7 до 17,0 % и с 5,55 до 8,11 %; содержание олефиновых углеводородов уменьшается и принимает значения от 21,4 до 19,8 %, от 19,4 до 18,5 % и от 35,15 до 27,02 %; количество ароматических углеводородов уменьшается с ростом давления коксования гудрона и асфальта, соответственно с 12,7 до 12,2 % и с 14,6 до 13,5 %.

- в легком газойле: уменьшение содержания парафино-нафтеновых углеводородов с 68,2 до 65,7 % и с 60,5 до 57,6 % для гудрона и асфальта соответственно; уменьшение содержания легких ароматических углеводородов в 2,1-2,3 раза в продукте коксования гудрона, по сравнению с асфальтом; уменьшение содержания тяжелых ароматических углеводородов в примерно на 1-3 % в продукте коксования асфальта, по сравнению с гудроном;

- в тяжелом газойле: снижается содержание парафино-нафтеновых углеводородов с 52,0 до 49,9 % и с 44,9 до 38,6 % для гудрона и асфальта соответственно; содержание смол практически не меняется и составляет 6,5-6,8 % и 8,2-8,5 % для гудрона и асфальта соответственно;

- в балансовой смеси легкого и тяжелого газойля коксования декантойля: увеличение содержания парафиновых углеводородов, как нормального, так и изо- строения с 6,06 до 10,59 % и с 2,29 до 5,27 % соответственно; незначительный рост нафтеновых углеводородов с 0,34 до 1,24 % и снижение содержания ароматических углеводородов с 89,34 до 80,24 %;

8. При повышении температуры коксования декантойля от 480-488 до 490-500 и 500-510 °С в дистиллятных продуктах происходят следующие изменения:

- в бензине: рост содержания нафтенов с 6,89 до 9,09 %;

- в балансовой смеси легкого и тяжелого газойля: уменьшение содержания н-парафинов на треть с 13,89 до 9,21 % и изо-парафинов в два раза с 6,08 до 3,01 %; уменьшается содержание нафтеновых углеводородов и смол с 1,32 до 1,10 % и с 4,74 до 2,84 % соответственно; повышение содержания ароматических углеводородов с 73,97 до 83,84 %.

9. Суммарное содержание ванадия и никеля составляет в дистиллятах коксования гудрона и асфальта: в легком газойле – не более 0,20-0,28 ppm; в тяжелом газойле – не более 1,0-1,3 ppm.

10. С увеличением избыточного давления от 0,15 до 0,35 (0,55) МПа при коксовании гудрона, асфальта и декантойля в дистиллятных продуктах происходят следующие изменения физико-химических свойств:

- в бензине: понижение плотности с 768,1 до 756,9 кг/м<sup>3</sup> из асфальта; при утяжелении сырья возрастает плотность при 20 °С с 747,3-751,0 (из гудрона) до 755,7-768,1 кг/м<sup>3</sup> (из асфальта); при утяжелении сырья возрастает вязкость при 20 °С с 0,85-0,86 (из гудрона) до 0,88-0,91 мм<sup>2</sup>/с (из асфальта); значения йодного числа коррелируют с содержанием непредельных углеводородов и возрастают от 54,9-67,1 (из гудрона) до 57,8-64,7 г I<sub>2</sub>/100 г (из асфальта);

- в легком газойле: улучшение низкотемпературных свойств – температура застывания снижается на 7 °С с - 22 до - 29 °С (из асфальта); содержание серы незначительно возрастает с шагом 0,01 % для газойля из гудрона и уменьшается для газойля из асфальта;

- в балансовой смеси легкого и тяжелого газойля коксования декантояля: температура потери текучести принимает значения от - 19 до - 27 °С; содержание серы составляет от 0,133 до 0,169 % масс.; содержание осадка уменьшается с 0,030 до 0,004 % масс., что в целом коррелирует с уменьшением содержания тяжелого газойля в балансовой смеси газойлей; уменьшение кинематической вязкости при 50 °С, с 5,289 до 1,872 мм<sup>2</sup>/с.

11. Существенная часть газов коксования представлена олефинами – 16,23-18,27 % и 16,29-21,45 % для газов коксования гудрона и асфальта соответственно; содержание пропилена выше в газах коксования асфальта и составляет 9,35-10,83 %, против 7,22-9,36 % в газах коксования гудрона; содержание сероводорода составляет 10,29-10,89 % в газах коксования гудрона и 13,33-15,33 % в газах коксования асфальта.

## ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЮ НЕФТЯНОГО КОКСА

### 4.1 Влияние давления процесса замедленного коксования различных видов нефтяного сырья и последующей прокалики нефтяного кокса на его физико-химические свойства

#### 4.1.1 Влияние давления процесса замедленного коксования гудрона и асфальта на физико-химические свойства нефтяного кокса

Углеродный материал, получаемый в результате процесса замедленного коксования, – нефтяной кокс в зависимости от своих свойств может быть использован в различных отраслях химической, металлургической и др. промышленности.

Результаты определения физико-химических свойств, полученных образцов нефтяного кокса из гудрона и асфальта при температуре коксования 500 °С и избыточном давлении от 0,15 до 0,35 МПа, приведены в таблице 4.1 [79].

Таблица 4.1 – Свойства нефтяных коксов из гудрона и асфальта [79]

Показатель	1Г	2Г	3Г	1А	2А	3А
Влажность, %	1,40	1,25	1,15	0,90	0,95	1,0
Выход летучих, %	4,6	4,0	3,5	4,8	4,4	4,1
Зольность, %	0,41	0,40	0,42	0,44	0,43	0,45
Действительная плотность, г/см <sup>3</sup>	1,53	1,40	1,59	1,61	1,59	1,73
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	0,83	0,71	0,88	0,75	0,84	0,83
Общая пористость, %	45,0	49,0	44,0	53,0	47,0	52,0
Балл микроструктуры	2,7	2,7	2,8	2,5	2,6	2,6

По результатам, представленным в таблице 4.1 видно, что содержание влаги в нефтяном коксе, полученном из гудрона при давлении 0,15, 0,25 и 0,35 МПа составляет 1,40, 1,25 и 1,15 % соответственно, а из асфальта – 0,90, 0,95 и 1,00 %. Значение показателя выхода летучих веществ для нефтяного кокса из гудрона с повышением давления коксования от 0,15 до 0,35 МПа снижается с 4,6 до 3,5 %, а для нефтяного кокса из асфальта при аналогичных условиях коксования – снижается с 4,8 до 4,1 %. Зольность нефтяного кокса, полученного из гудрона в

исследуемых интервалах значений давления коксования, составляет 0,40-0,42 %, а для асфальта – имеет значение не более 0,43-0,45 %. Полученные значения влажности, выхода летучих веществ и зольности удовлетворяют требованиям ГОСТ 22898-78 «Коксы нефтяные малосернистые. Технические условия»: влажность не более 3,0 %, выход летучих не более 6-8 % и зольность не более 0,30-0,80 %. Значения кажущейся и действительной плотностей определялось без предварительной прокалки кокса и составляли соответственно 0,71-0,88 и 1,40-1,59 г/см<sup>3</sup> для кокса из гудрона и 0,75-0,84 и 1,59-1,73 г/см<sup>3</sup> для кокса из асфальта.

Пример полученных снимков микроструктуры нефтяных коксов из гудрона и асфальта по ГОСТ 26132-84 при увеличении 90-100× показан на рисунке 4.1 [79].

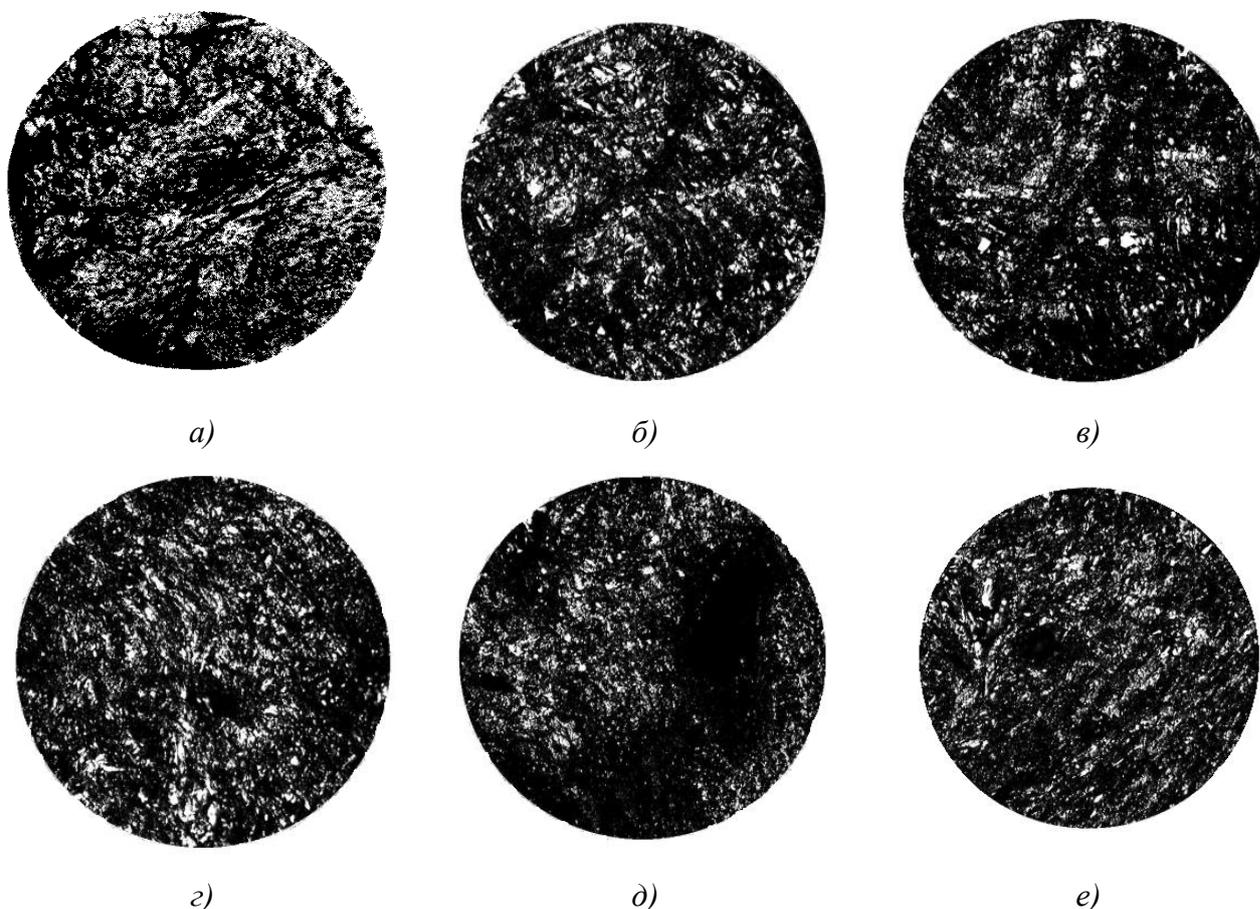


Рисунок 4.1 – Полученные снимки микроструктуры нефтяного кокса с помощью микровизора при увеличении 90<sup>x</sup>-100<sup>x</sup>: а) 1Г – нефтяной кокс из гудрона при избыточном давлении 0,15 МПа; б) 2Г – из гудрона при 0,25 МПа; в) 3Г – из гудрона при 0,35 МПа; г) 1А – из асфальта при 0,15 МПа; д) 2А – из асфальта при 0,25 МПа; е) пример контрольной шкалы микроструктуры, соответствующий 3 балам по ГОСТ 26132-84 «Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры» [79]

Анализ микроструктуры, оцениваемой в баллах посредством сравнения с контрольной шкалой микроструктуры по ГОСТ 26132-84 при увеличении 90-100× является характеристикой, относящей структуру кокса по 10 балльной шкале от изотропной до крупноигольчатой к одному из видов, показал, что полученный нефтяной кокс, как из гудрона, так и из асфальта, до их прокаливания обладает мелковолокнистой структурой или весьма мелковолокнистой структурой, характеризующейся однородной структурой с существованием границ между структурными элементами (2,5-2,8 баллов). Общей закономерностью также является небольшой рост упорядочения структуры с увеличением избыточного давления коксования от 0,15 до 0,35 МПа, как для кокса из гудрона, так и для кокса из асфальта, за счет уменьшения границ между структурными элементами [79].

#### **4.1.2 Влияние давления процесса замедленного коксования декантоля и последующей прокаливания нефтяного кокса на его физико-химические свойства**

В результате проведения экспериментов по коксованию декантоля на лабораторной установке было получено семь образцов нефтяных коксов (1Д-7Д). Полученные образцы были прокалены в инертной среде азота при 1100 °С в количестве от 17,4 до 29,0 г. Потеря массы после прокаливания за счет упорядочения структуры нефтяного кокса и выхода летучих веществ составила 15,78-25,14 % масс. Параметры процесса прокаливания полученных образцов нефтяного кокса отражены в таблице 4.2 [80].

Таблица 4.2 – Изменение массы образцов в процессе прокаливания нефтяного кокса из декантоля

Показатели	1Д	2Д	3Д	4Д	5Д	6Д	7Д
Масса кокса до прокаливания, г	24,6525	19,4723	21,5441	17,4111	28,0399	21,1554	29,0085
Масса кокса после прокаливания, г	19,8717	14,5760	17,8530	13,3326	23,1630	16,9670	24,4303
Потеря массы после прокаливания, %	19,39	25,14	17,13	23,42	17,39	19,80	15,78

Свойства сырых и прокаленных при 1100 °С нефтяных коксов из декантоля приведены соответственно в таблицах 4.3 и 4.4. В процессе прокаливания образцов нефтяного кокса опытов 1Д-7Д за счет упорядочения структуры материала и выхода летучих веществ происходит повышение действительной плотности с 1,19-1,62 до 1,80-2,15 г/см<sup>3</sup>. Можно отметить, что имеет место тренд снижения выхода летучих веществ при увеличении давления от 0,15 до 0,55 МПа,

как у образцов сырого нефтяного кокса, так и прокаленных при 1100 °С образцов. После прокалки выход летучих веществ снижается в 1,4-5,4 раза для каждого из семи образцов нефтяного кокса, полученных из декантойля. Однако, если провести первичную статистическую обработку, то выпадают две точки – опыты 1Д и 5Д. В первом случае содержание летучих веществ в сыром коксе слишком высокое, а во втором – в прокаленном слишком низкое, по сравнению с другими образцами. В таком случае снижение выхода летучих веществ после прокалки при 1100 °С происходит в более узком диапазоне – в 2,3-4,4 раза. Повышение температуры коксования от 480-488, до 490-500 и 500-510 °С при 0,35 МПа, также приводит к снижению выхода летучих веществ [80].

Таблица 4.3 – Свойства сырых нефтяных коксов из декантойля

Показатель	1Д	2Д	3Д	4Д	5Д	6Д	7Д
Влажность, %	0,13	0,39	0,30	0,23	0,32	0,28	0,39
Выход летучих, %	13,41	8,30	5,90	7,05	3,92	4,43	4,69
Зольность, %	0,48	0,47	0,45	0,49	0,44	0,50	0,49
Действительная плотность, г/см <sup>3</sup>	1,62	1,19	1,60	1,25	1,43	1,46	1,22
Балл микроструктуры	1,9	3,3	2,2	3,0	3,3	3,3	3,3

Таблица 4.4 – Свойства прокаленных нефтяных коксов из декантойля

Показатель	1ДП	2ДП	3ДП	4ДП	5ДП	6ДП	7ДП
Влажность, %	0,24	0,38	0,28	0,14	0,32	0,33	0,29
Выход летучих, %	2,48	3,57	1,87	2,75	2,81	1,07	1,06
Действительная плотность, г/см <sup>3</sup>	2,14	2,11	2,15	2,05	1,94	1,80	2,12
Балл микроструктуры	4,5	5,3	5,4	5,3	5,6	5,4	5,5

На рисунке 4.2 приведены изображения при увеличении 90-100× микроструктуры полученных нефтяных коксов из декантойля до и после прокалки при 1100 °С на примере опытов 5Д, 6Д, 7Д (рисунок 4.2 а, б, в) и 5ДП, 6ДП, 7ДП (рисунок 4.2 г, д, е).

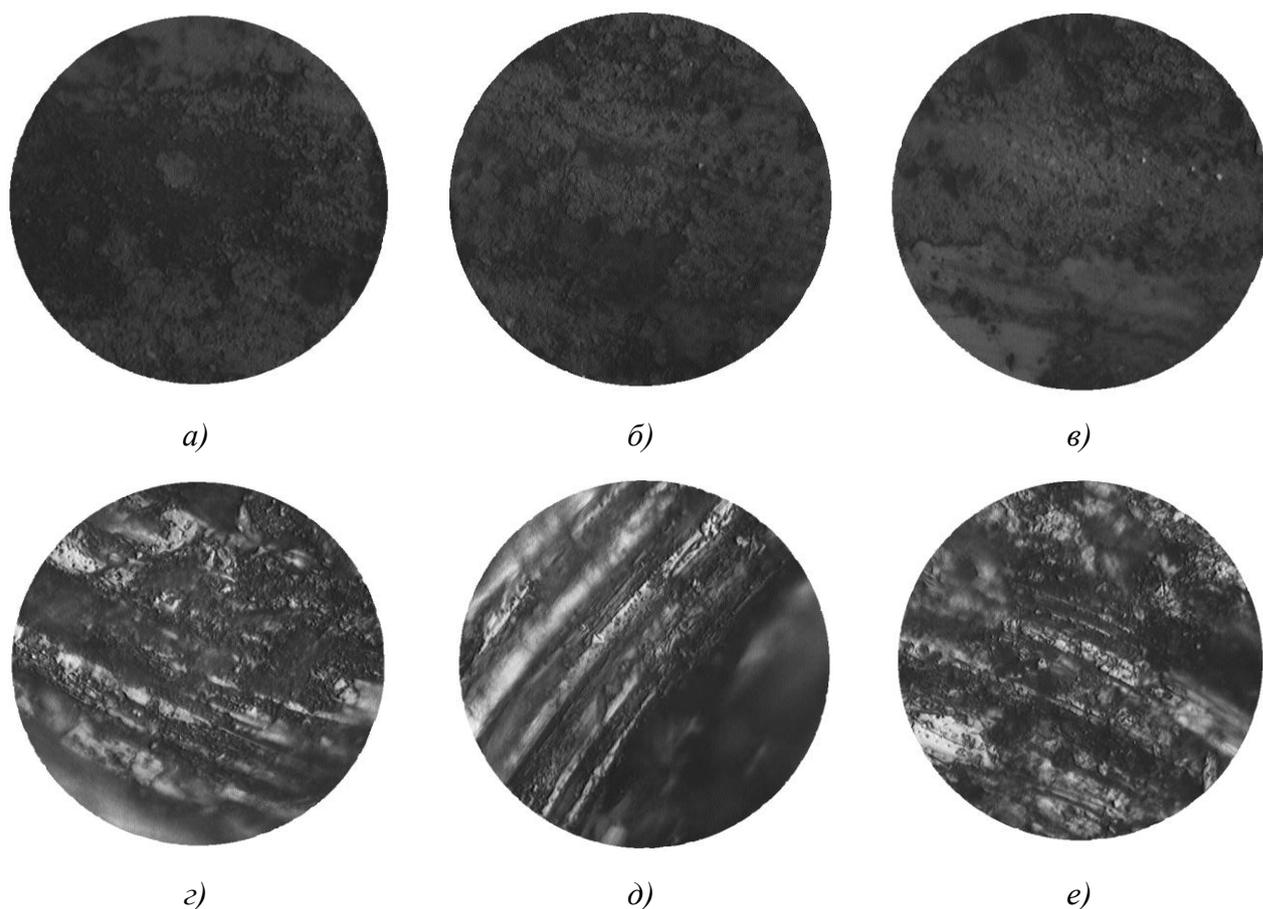


Рисунок 4.2 – Полученные снимки микроструктуры нефтяного кокса с помощью микровизора при увеличении  $90^{\times}$ - $100^{\times}$ : а) 5Д – нефтяной кокс сырой из декантойля при избыточном давлении 0,25 МПа; б) 6Д – сырой из декантойля при 0,45 МПа; в) 7Д – сырой из декантойля при 0,55 МПа; з) 5ДП – прокаленный из декантойля при 0,25 МПа; д) 6ДП – прокаленный из декантойля при 0,45 МПа; е) 7ДП – прокаленный из декантойля при 0,55 МПа [80]

Балл микроструктуры по ГОСТ 26132-84 полученных образцов сырых коксов из декантойля 1Д-7Д составляет около 3,0-3,3 по данному методу, и позволяет отнести структуру данных образцов к мелковолокнистой. После прокалики при  $1100^{\circ}\text{C}$  микроструктура кокса из декантойля по ГОСТ 26132-84 составляет уже 5,3-5,6 баллов, а характеристика структурных составляющих является мелкоигольчатой с наличием групп ориентированных волокон.

## 4.2 Анализ влияния давления процесса коксования на содержание серы и микроэлементов в нефтяном коксе

### 4.2.1 Определение серы и микроэлементов в нефтяном коксе из асфальта

Поскольку в работе для определения серы и микроэлементов использован исследовательский метод, его применимость рассмотрена на примере образца нефтяного кокса 1А. Результаты анализа образца исходного кокса без учета углерода показаны в таблице 4.5.

Можно видеть, что основным компонентом по результатам рентгенофлуоресцентного анализа является сера. Далее определялось отношение массы карбоната кальция к массе сере в смеси кокса и карбоната кальция с  $n = 2,0189$  (смесь получена истиранием в агатовой ступке 0,2671 г кокса и 0,1323 г карбоната кальция) [81].

Таблица 4.5 – Результаты РФА исходного нефтяного кокса (1А) без учета углерода

Вещество	Содержание, % масс.	Линия	Интенсивность	Фон
S	75,9263	S $K_{\alpha}$	179,718	0,768
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8,0061	V $K_{\alpha}$	3,533	0,381
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,8674	Fe $K_{\alpha}$	10,473	1,384
NiO	5,0803	Ni $K_{\alpha}$	12,247	2,407
CaO	1,5441	Ca $K_{\alpha}$	1,530	0,579
SiO <sub>2</sub>	0,9003	Si $K_{\alpha}$	0,659	0,088
CuO	0,6507	Cu $K_{\alpha}$	1,931	3,066
MgO	0,2797	Mg $K_{\alpha}$	0,086	0,036
ZnO	0,2784	Zn $K_{\alpha}$	0,844	3,821
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2049	Al $K_{\alpha}$	0,207	0,041

Результаты анализа смеси на содержание CaCO<sub>3</sub> и S представлены в таблице 4.6. Без учета углерода и других элементов смесь состоит из 96,4780 % CaCO<sub>3</sub> и 3,5220 % серы. Следовательно,  $k = 27,3929$ . Таким образом, содержание серы в коксе составляет  $100/(2,0189 \cdot 27,3929) = 1,8082$  %.

Таблица 4.6 – Результаты РФА смеси образца 1А нефтяного кокса (0,2671 г) и карбоната кальция (0,1323 г) без учета углерода и других компонентов кокса [81]

Вещество	Содержание, % масс.	Линия	Интенсивность	Фон
CaCO <sub>3</sub>	96,4780	Ca $K_{\alpha}$	1027,078	3,138
S	3,5220	S $K_{\alpha}$	81,604	0,463

Считая, что отношения массы серы к массам других аналитов, представленных в таблице 4.5, не зависит от включения или исключения углерода из расчета, окончательно находим массовое содержание остальных компонентов по формуле (2.2).

#### 4.2.2 Анализ результатов влияния давления процесса коксования на содержание серы и микроэлементов в нефтяном коксе из гудрона, асфальта и декантояля

Результаты определения и расчета содержания серы и микроэлементов в образцах нефтяного кокса, полученных из гудрона и асфальта приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Содержание серы и микроэлементов в лабораторных образцах нефтяного кокса из гудрона и асфальта [81]

Элемент	Содержание серы и микроэлементов, % масс.					
	1Г	2Г	3Г	1А	2А	3А
S	1,6007	1,8399	1,7552	1,8082	1,7609	1,7199
V	0,0200	0,0180	0,0200	0,0210	0,0190	0,0190
Si	0,0051	0,0065	0,0045	0,0100	0,0036	0,0053
Ni	0,0240	0,0360	0,0280	0,0260	0,0270	0,0200
Fe	0,1659	0,2011	0,1627	0,1144	0,0587	0,0583
Ca	0,0297	0,0486	0,0256	0,0263	0,0375	0,0202
Al	0,0014	0,0015	0,0013	0,0025	0,0014	0,0010
Cu	0,0083	0,0053	0,0173	0,0124	0,0085	0,0083
Mg	-	0,0047	-	0,0040	-	-
Zn	-	0,0154	0,0086	0,0053	-	-

В лабораторных образцах нефтяного кокса из гудрона содержание серы увеличивалось с 1,60 до 1,84 и затем снижалось до 1,76 % при увеличении давления от 0,15 до 0,25 и 0,35 МПа соответственно. В образцах нефтяного кокса, полученных из асфальта, содержание серы снижалось от 1,81 до 1,76 и далее до 1,72 % соответственно при увеличении давления от 0,15 до 0,25 и 0,35 МПа.

В общем случае при повышении давления в исследуемом интервале от 0,15 до 0,35 МПа при коксовании гудрона кривая изменения содержания серы проходит через максимум, а при коксовании асфальта - снижается линейно.

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа образцов сырого нефтяного кокса из декантояля (таблица 4.8) показали, что при увеличении избыточного давления коксования с 0,15 до 0,55 МПа происходит повышение содержания серы в нефтяном коксе с 0,0367 до 0,0679 % масс. Содержания ванадия в полученных образцах нефтяного кокса из декантояля находится в пределах от 6 до 13 ppm, а никеля – от 26 до 65 ppm. При этом количество никеля в нефтяном коксе из декантояля при повышении давления коксования с 0,15 до 0,55 МПа при температуре 500-510 °С уменьшается с 65 до 28 ppm.

Таблица 4.8 – Содержание серы и микроэлементов в лабораторных образцах сырого нефтяного кокса из декантойля [80]

Элемент	Содержание серы и микроэлементов, % масс.						
	1Д	2Д	3Д	4Д	5Д	6Д	7Д
S	0,0313	0,0372	0,0394	0,0367	0,0383	0,0557	0,0679
Si	0,0064	0,0064	0,0070	0,0068	0,0080	0,0089	0,0083
Al	0,0027	0,0025	0,0041	0,0025	0,0032	0,0041	0,0033
Ni	0,0026	0,0041	0,0045	0,0065	0,0034	0,0051	0,0028
V	0,0009	0,0007	0,0013	0,0008	0,0006	0,0008	0,0009

### **4.3 Влияние параметров процесса коксования гудрона, асфальта и декантойля и последующей прокалки нефтяного кокса на его тонкую структуру**

#### **4.3.1 Влияние параметров процесса коксования и последующей прокалки на тонкую структуру нефтяного кокса из декантойля**

Микроструктуру полученных нефтяных коксов в данной работе оценивали методом рентгеновской дифрактографии, а критериями оценки выступали межплоскостные расстояния и размеры кристаллитов. Методом сканирующей электронной микроскопии был использован для подтверждения полученных результатов по сформированности микроструктуры коксов.

Угловое положение рефлексов ( $2\theta_{002}$  и  $2\theta_{100}$ ) на рентгенограмме определяется соответствующим межплоскостным расстоянием ( $d_{002}$  и  $d_{100}$ ). На рисунках 4.3 и 4.3 на примере дифрактограмм сырого и прокаленного кокса из декантойля опытов 1Д, 4Д, 5Д и 7Д (1ДП, 4ДП, 5ДП и 7ДП) виден постепенный переход от неупорядоченной структуры нефтяного кокса, полученного при 480-512 °С, к кристаллическому графиту после прокалки при 1100 °С. В прокаленных коксах пик (002) имеет ассиметричную форму, которая вызвана наложением двух пиков друг на друга [85]. Левую часть пика формирует кокс с менее упорядоченной структурой, что соответствует меньшим углам дифракции  $2\theta$ . Правую сторону пика формирует нефтяной кокс с более высокой степенью графитизации (больший угол  $2\theta$ ) [80].

Результаты дифрактометрического анализа и расчетных величин по исследуемым рефлексам (002) и (100) для нефтяных коксов, полученных в опытах с 1Д по 7Д, приведены для сырых коксов в таблице 4.10, а для прокаленных – в таблице 4.11.

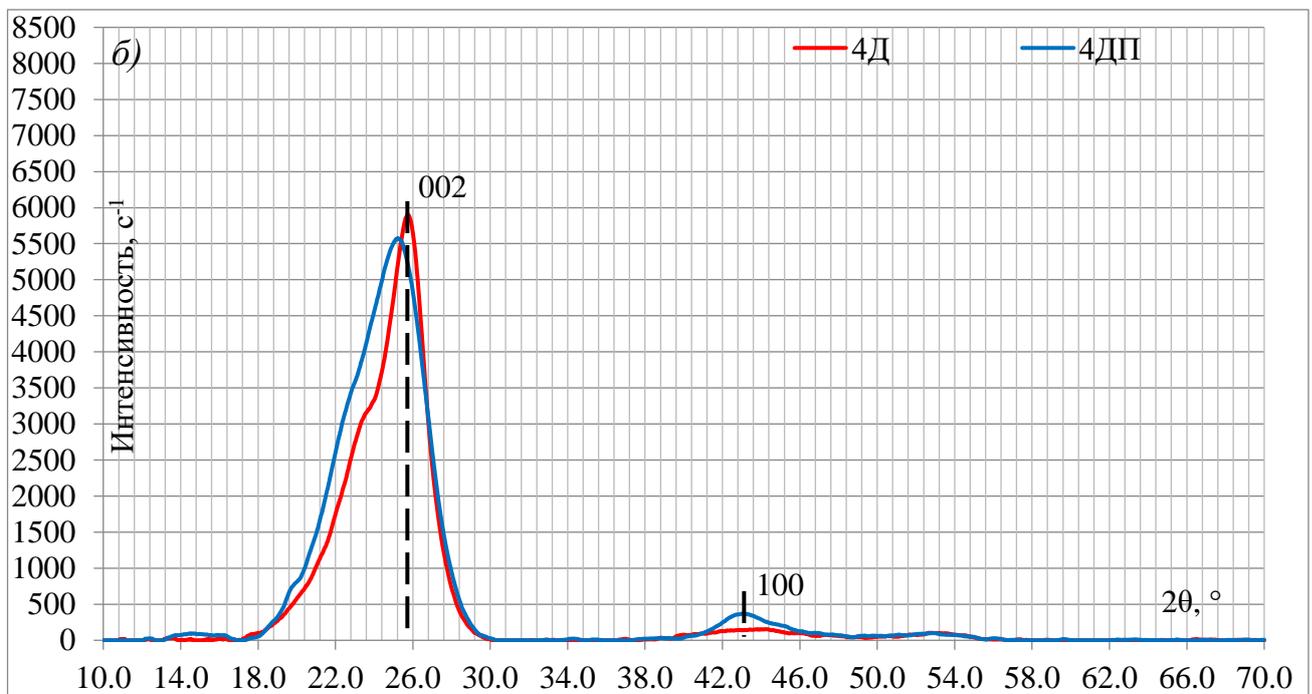
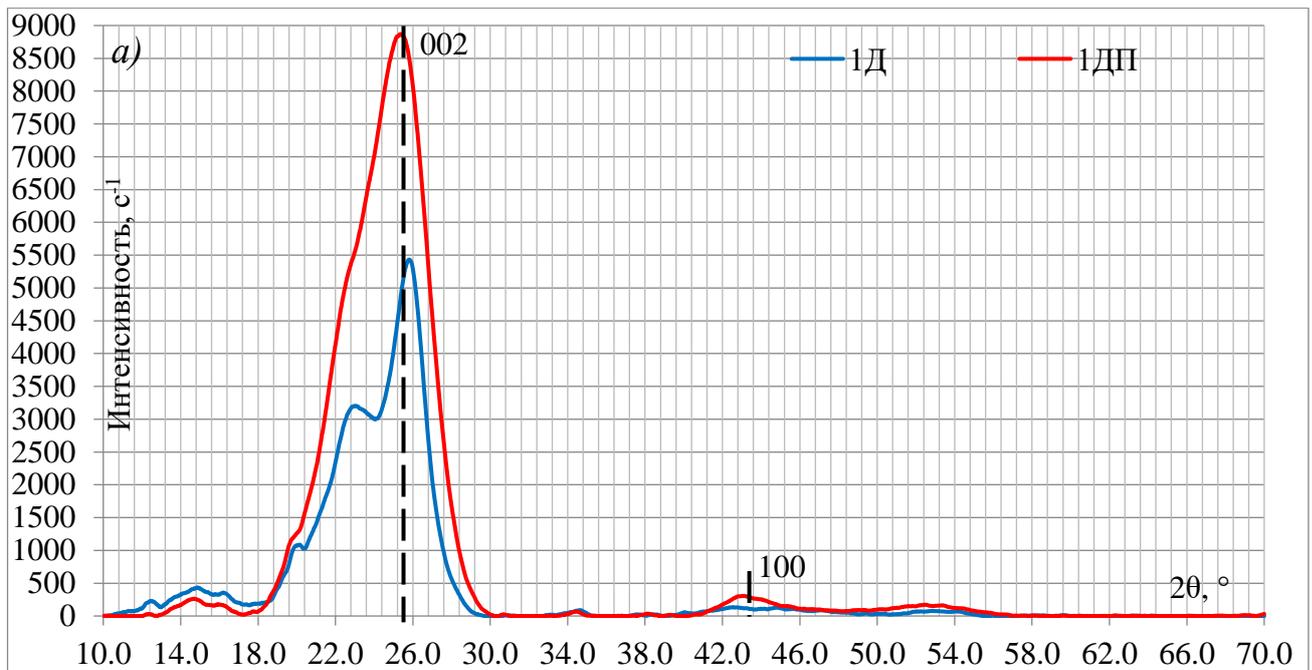


Рисунок 4.3 – Сравнение дифрактограмм сырого и прокаленного при 1100 °С нефтяных коксов из декантойля: а) опыт 1Д и 1ДП, б) опыт 4Д и 4ДП [80]

С повышением избыточного давления коксования от 0,15 до 0,55 МПа при конечной температуре процесса около 500-510 °С для сырых коксов изменение межплоскостного расстояния  $d_{002}$  имеет неоднозначный характер, однако общий тренд – его уменьшение с 3,4609 до 3,4557 Å. В прокаленных при 1100 °С образцах нефтяного кокса зависимость уменьшения межплоскостного расстояния  $d_{002}$  с 3,5202 до 3,4984 Å при повышении избыточного давления коксования является более четкой.

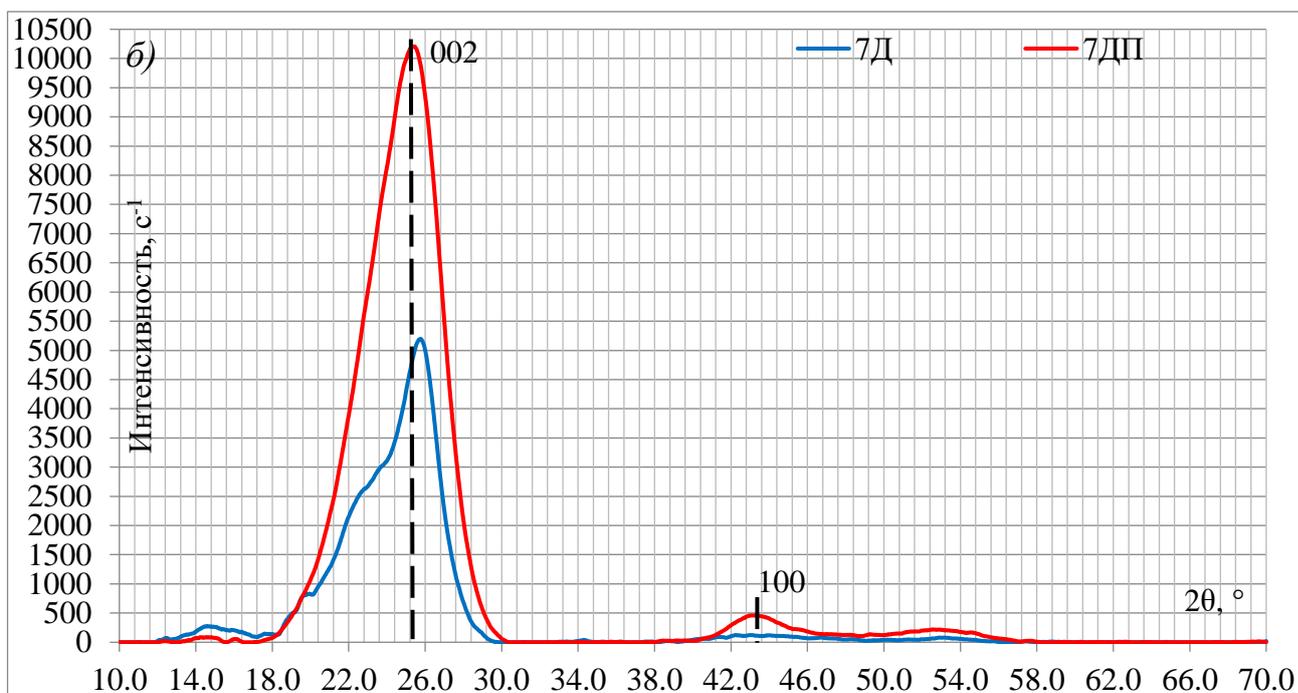
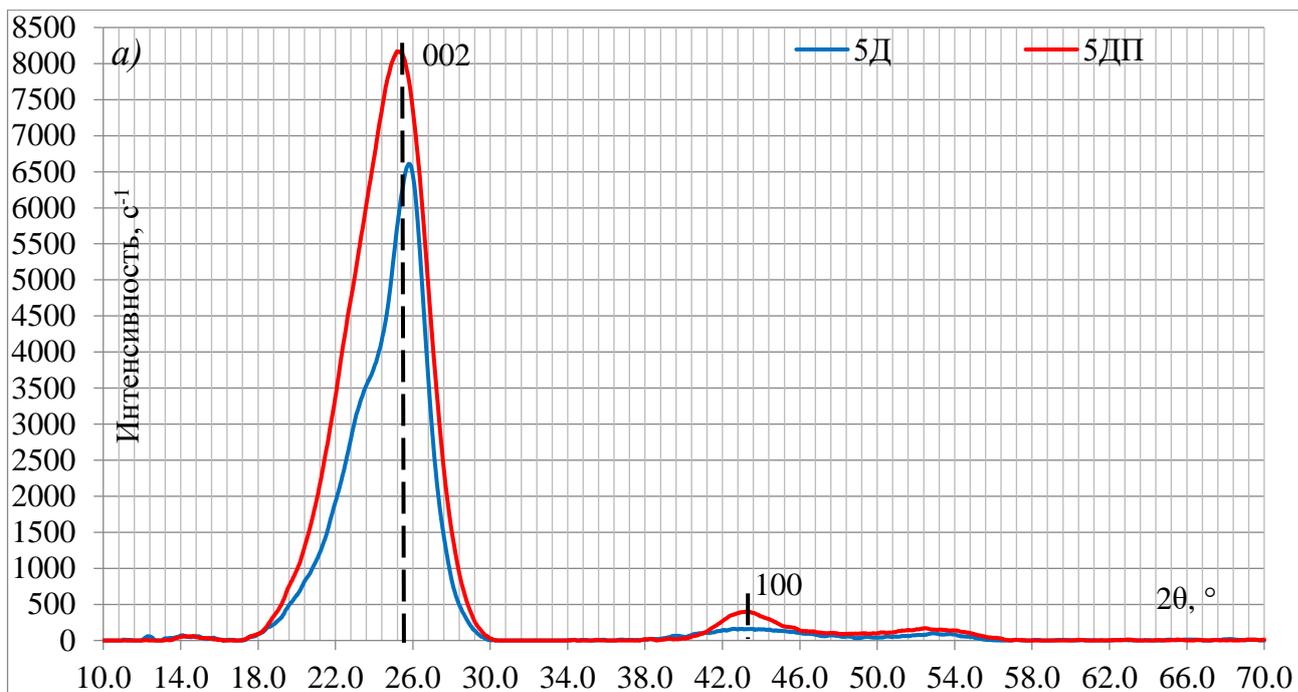


Рисунок 4.4 – Сравнение дифрактограмм сырого и прокаленного при 1100 °С нефтяных коксов из декантойля: а) опыт 5Д и 5ДП, б) опыт 7Д и 7ДП [80]

С повышением температуры коксования от 480-488 до 500-510 °С при избыточном давлении 0,35 МПа межплоскостное расстояние  $d_{002}$  возрастает как для сырых, так и для прокаленных нефтяных коксов с 3,4553 до 3,4583 Å и с 3,5092 до 3,5257 Å соответственно. Наоборот, межплоскостное расстояние  $d_{100}$  уменьшается в обоих случаях при указанных условиях с 2,1244 до 2,1187 Å – для сырых и с 2,0999 до 2,0870 Å – для прокаленных образцов нефтяного кокса.

Таблица 4.10 – Результаты дифрактометрического анализа сырых нефтяных коксов из декантояля [80]

Шифр опыта	Оценка по рефлексу (002)				Оценка по рефлексу (100)			
	$2\theta, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$d_{002}, \text{Å}$	$L_c, \text{Å}$	$2\theta, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$d_{100}, \text{Å}$	$L_a, \text{Å}$
1Д	25,780	2,5800	3,4530	30,6271	42,520	6,5400	2,1244	12,6057
2Д	25,760	3,0000	3,4557	26,3175	42,640	6,5800	2,1187	12,5341
3Д	25,740	2,5800	3,4583	30,6246	42,640	5,9000	2,1187	13,9803
4Д	25,720	2,9400	3,4609	26,8549	42,440	7,0600	2,1282	11,6733
5Д	25,800	3,0000	3,4504	26,3196	42,600	6,0300	2,1206	13,6767
6Д	25,800	3,0800	3,4504	25,6331	42,580	6,3800	2,1215	12,9248
7Д	25,760	3,0200	3,4557	26,1425	42,240	6,4400	2,1378	12,7895

Таблица 4.11 – Результаты дифрактометрического анализа прокаленных нефтяных коксов из декантояля [80]

Шифр опыта	Оценка по рефлексу (002)				Оценка по рефлексу (100)			
	$2\theta, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$d_{002}, \text{Å}$	$L_c, \text{Å}$	$2\theta, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$d_{100}, \text{Å}$	$L_a, \text{Å}$
1ДП	25,360	4,8800	3,5092	16,1436	43,040	3,1600	2,0999	26,1757
2ДП	25,240	4,7800	3,5257	16,4780	43,220	3,4800	2,0916	23,7751
3ДП	25,280	4,9600	3,5202	15,8803	43,320	3,6800	2,0870	22,4868
4ДП	25,220	4,7600	3,5284	16,5467	43,100	3,7200	2,0971	22,2274
5ДП	25,208	4,6600	3,5301	16,9021	43,260	3,4400	2,0897	24,0558
6ДП	25,280	4,4600	3,5202	17,6640	43,280	3,3600	2,0888	24,6323
7ДП	25,440	4,9800	3,4984	15,8214	43,300	3,4200	2,0879	24,2003

Увеличение межплоскостного расстояния  $d_{002}$  при прокалке до 1100 °С всех семи полученных образцов нефтяных коксов из декантояля вызвано структурной перестройкой и термическим расширением. Межплоскостное расстояние  $d_{002}$  нефтяных коксов [28] при термообработке от 500 до более чем 1600 °С имеет экстремальный характер с минимумом при температуре около 800-900 °С, вызванного сжатием кристаллической решетки при удалении летучих веществ в условиях инертной среды. Однако при прокалке коксов при температуре 1100 °С межплоскостное расстояние  $d_{002}$  все еще ниже, чем при температуре окончания процесса коксования – 480-512 °С.

По результатам рентгенофазового анализа о характере микроструктуры нефтяных коксов можно судить по соотношению средней высоты  $L_c$  и среднего диаметра  $L_a$  кристаллитов [86,87]. Так, чем дальше значение этого соотношения от единицы, тем более вытянутый характер

структуры у волокон и тем ближе структура к игольчатому коксу. Для полученных в ходе опытов 1Д-7Д образцов сырого кокса соотношение  $L_c$  к  $L_a$  варьируется от около 2,0 до 2,4. Однако, для всех семи прокаленных при 1100 °С образцов нефтяных коксов, само соотношение  $L_c$  к  $L_a$  снижается за счет уменьшения средней высоты кристаллитов  $L_c$  в прокаленных коксах (1ДП-7ДП) на 36-47 % по сравнению с сырыми. Уменьшение средней высоты кристаллитов  $L_c$  при прокалке вызвано усадочными явлениями и интенсивным удалением летучих веществ, что подтверждается их снижением для каждого из семи образцов нефтяного кокса (см. таблицы 4.3 и 4.4). Авторы работы [88] проводили исследования изменения  $L_c$  при температуре прокалки от 500 до 1600 °С с шагом в 100 °С для трех различных видов нефтяного кокса – рядового, игольчатого и изотропного. Для всех трех видов кокса средняя высота кристаллитов  $L_c$  имеет экстремальный характер зависимости от температуры прокалки с минимумом при температуре 800-900 °С (таблица 4.12).

Таблица 4.12 – Зависимость средней высоты кристаллитов  $L_c$  (Å) для различных видов коксов от температуры термообработки [28,88]

Температура прокалки, °С	Рядовой кокс	Игольчатый кокс	Изотропный кокс
500	23	24	25
600	20	26	20
700	15	16	17
800	15	15	16
900	16	17	16
1000	18	19	16
1100	21	22	20
1200	25	29	22
1300	34	36	29
1400	40	40	37
1500	51	63	50
1600	56	78	63

Игольчатую структуру нефтяного кокса из декантоля подтверждают результаты сканирующей электронной микроскопии, проведенной на Tescan Vega 3 LMN. На рисунке 4.2, для примера, приведены СЭМ-изображения полученного в опыте 7 сырого нефтяного кокса (рисунок 4.5 а, б) и его же прокаленного (рисунок 4.5 в, г).

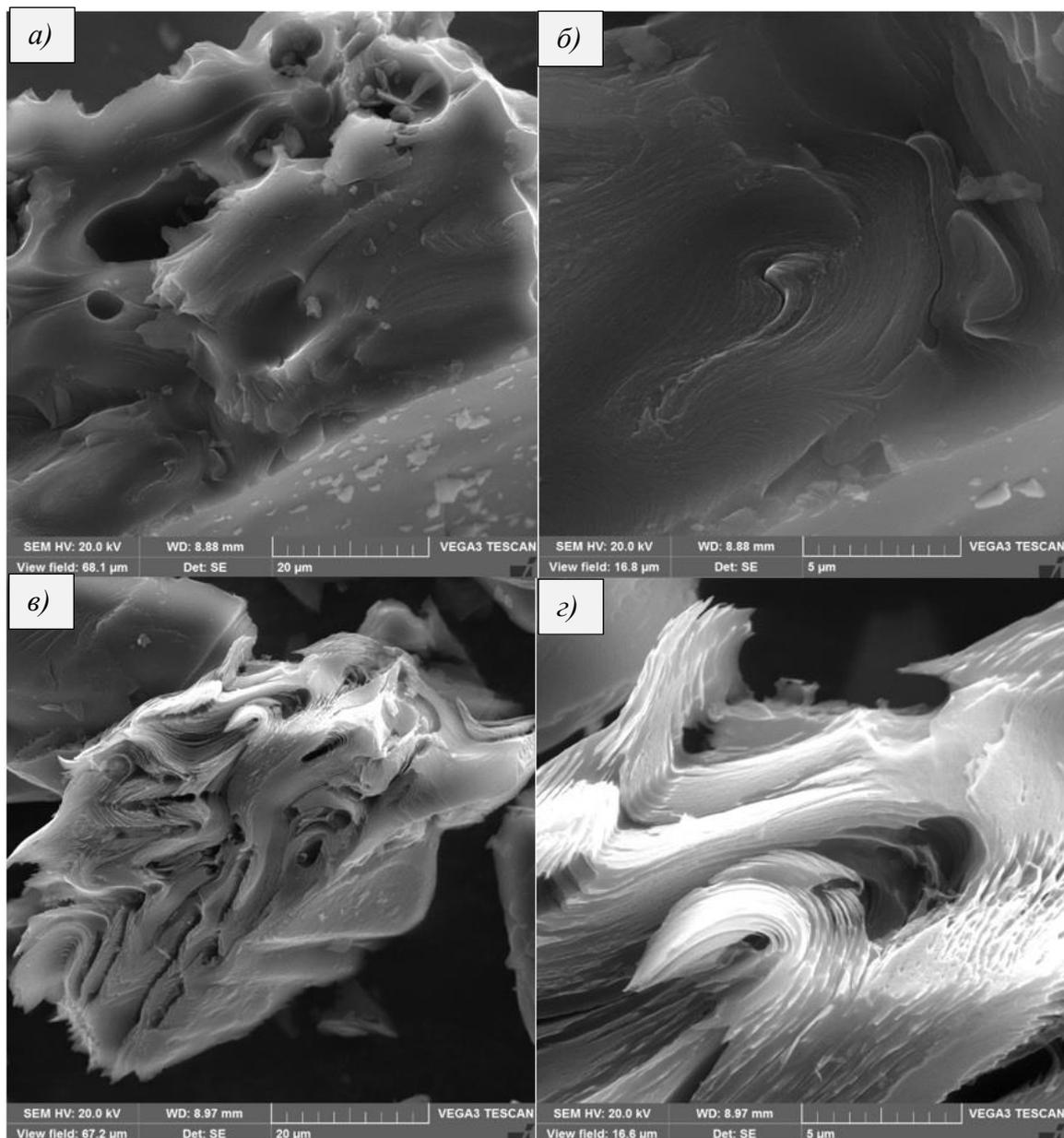


Рисунок 4.5 – СЭМ-изображения образцов сырого и прокаленного при 1100 °С нефтяного кокса из декантояля опыта 7: а) сырой кокс опыта 7Д в поле обзора 68,1 мкм; б) сырой кокс опыта 7Д в поле обзора 16,8 мкм; в) прокаленный кокс опыта 7ДП в поле обзора 67,2 мкм; г) прокаленный кокс опыта 7ДП в поле обзора 16,6 мкм [80]

Домены этих коксов имеют ярко выраженную анизотропию – ламеллярную микроструктуру, сформированную тонкими протяженными упакованными в домены ламелями, ориентированными вдоль поровых пространств [87]. В соответствии с номенклатурой, приведенной в работе [29], микроструктуру нефтяного кокса опыта 7ДП, полученную после прокаливания при 1100 °С, можно отнести к поточной анизотропии доменов струнно-кругового характера (*stringy-circular flow domain anisotropy*). Данный тип анизотропии характеризуется волокнистой структурой, нарушением целостности слоев и пористостью.

#### 4.3.2 Влияние избыточного давления процесса коксования на тонкую структуру нефтяного кокса из гудрона и асфальта

На рисунке 4.6 приведены дифрактограммы сырого нефтяного кокса, полученного на лабораторной установке из гудрона (рисунок 4.6 а) и асфальта (рисунок 4.6 б). В отличие от коксов из декантояля и гудрона – нефтяной кокс из асфальта имеет наименее ассиметричную форму пика (002), что говорит о том, что данный пик был сформирован коксом с одинаково упорядоченной структурой. Для нефтяного кокса из гудрона, полученного в опыте 2Г, на дифрактограмме пика (002) отчетливо видно раздвоение пика, появляющееся при снятии дифрактограмм некоторых образцов нефтяного кокса. Оно может быть связано с искажениями, вызванными разупорядоченной структурой не до конца сформированных кристаллитов, имеющих в своих порах остатки сырьевых углеводородных компонентов.

Результаты дифрактометрического анализа и расчетных величин по исследуемым рефлексам (002) и (100) для нефтяных коксов, полученных из гудрона в опытах 1Г, 2Г и 3Г и из асфальта – 1А, 2А и 3А, приведены в таблице 4.13.

С повышением избыточного давления коксования от 0,15 до 0,35 МПа при конечной температуре процесса 500 °С для сырых коксов из гудрона межплоскостное расстояние  $d_{002}$  возрастает с 3,4425 до 3,5065 Å, а для коксов из асфальта – остается неизменным и составляет 3,4609 Å.

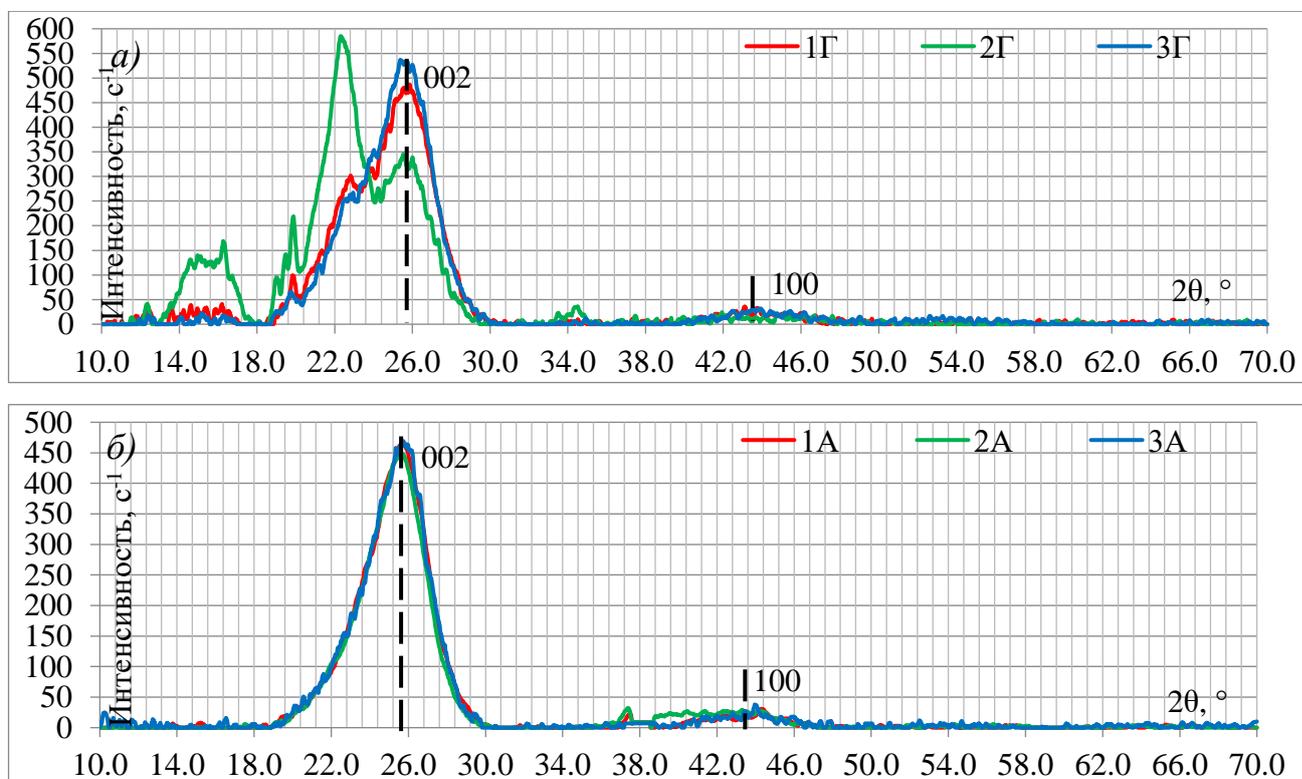


Рисунок 4.6 – Сравнение дифрактограмм нефтяных коксов из гудрона и асфальта:

а) опыты 1Г, 2Г и 3Г, б) опыты 1А, 2А и 3А

Размеры кристаллитов  $L_c$  и  $L_a$  с повышением избыточного давления коксования гудрона от 0,15 до 0,35 МПа при температуре 500 °С имеют однозначный характер роста – в первом случае с 15,3409 до 19,9036 Å, а во втором – с 19,0447 до 19,4260 Å. Для нефтяного кокса из асфальта характер роста размера кристаллитов  $L_c$  и  $L_a$  является не выраженным, хотя и тенденция к нему все же сохраняется.

Таблица 4.13 – Результаты дифрактометрического анализа нефтяных коксов из гудрона и асфальта

Шифр опыта	Оценка по рефлексу (002)				Оценка по рефлексу (100)			
	$2\theta, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$d_{002}, \text{Å}$	$L_c, \text{Å}$	$2\theta, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$d_{100}, \text{Å}$	$L_a, \text{Å}$
1Г	25,860	5,1400	3,4425	15,3409	43,100	4,3400	2,0971	19,0447
2Г	25,520	4,9400	3,4876	15,9522	42,680	4,3000	2,1168	19,1946
3Г	25,380	3,9600	3,5065	19,9036	43,440	4,2600	2,0815	19,4260
1А	25,720	3,6000	3,4609	21,9146	42,360	5,3800	2,1320	15,3188
2А	25,720	3,5400	3,4609	22,2872	42,280	6,1600	2,1359	13,3733
3А	25,720	3,5800	3,4609	22,0374	42,780	4,2000	2,1121	19,6594

Как и в случае с нефтяными коксами из декантоyleй по результатам рентгенофазового анализа о характере микроструктуры можно судить по соотношению средней высоты кристаллитов  $L_c$  и их среднего диаметра  $L_a$ . Если для полученных в ходе опытов 1Д-7Д образцов сырого кокса соотношение  $L_c$  к  $L_a$  варьируется от около 2,0 до 2,4, то для нефтяных коксов из гудрона (1Г-3Г) оно составляет в основном 0,8, а для коксов из асфальта (1А-3А) – 1,2. Следовательно результаты рентгенофазового анализа для образцов нефтяного кокса из гудрона и асфальта подтверждают результаты, полученные при определении их микроструктуры (см. таблицу 4.1 и рисунок 4.1), как мелковолокнуистой или весьма мелковолокнуистой, характеризующейся однородной структурой с границами между структурными элементами.

#### Выводы к главе 4

В результате изучения влияния основных технологических параметров процесса коксования (температуры и давления) на качество и структуру нефтяного кокса установлено:

1. При увеличении избыточного давления коксования гудрона и асфальта от 0,15 до 0,35 МПа при конечной температуре 500 °С происходят следующие изменения в показателях качества нефтяных коксов:

- содержание влаги снижается с 1,40 до 1,15 % в коксе из гудрона, а в коксе из асфальта увеличивается с 0,90 до 1,00 %, что косвенно характеризует различную пористость и влагонасыщаемость материалов;

- выход летучих веществ снижается с 4,6 до 3,5 % и с 4,8 до 4,1 % для кокса из гудрона и асфальта соответственно;

- зольность принимает меньшие значения для кокса из гудрона (0,40-0,42 %) и большие для кокса из асфальта (0,43-0,45 %);

- значения кажущейся и действительной плотностей (без предварительной прокалки) составляли соответственно 0,71-0,88 и 1,40-1,59 г/см<sup>3</sup> для кокса из гудрона и 0,75-0,84 и 1,59-1,73 г/см<sup>3</sup> для кокса из асфальта;

- структура мелковолоконистая или весьма мелковолоконистая, характеризующаяся однородностью с существованием границ между структурными элементами (2,5-2,8 баллов); с повышением давления наблюдался небольшой рост упорядочения структуры;

- содержание серы снижается с 1,80 до 1,72 % для кокса асфальта, а для кокса из гудрона составляет 1,60-1,84 %;

- содержание ванадия составляет 180-200 ppm для кокса из гудрона и 190-210 ppm для кокса из асфальта.

2. При увеличении избыточного давления коксования декантойля от 0,15 до 0,55 МПа при конечной температуре процесса 500-510 °С и проведении последующего процесса прокалки при 1100 °С происходят следующие изменения в показателях качества нефтяных коксов:

- для сырых: снижается выход летучих веществ с 7,05 до 4,69 %; зольность составляет от 0,44 до 0,50 %; действительная плотность составляет 1,22-1,60 г/см<sup>3</sup>; балл микроструктуры составляет около 3,0-3,3, и позволяет отнести структуру к мелковолоконистой; повышение содержания серы в нефтяном коксе с 0,0367 до 0,0679 % масс.; содержания ванадия находится в пределах от 6 до 13 ppm, а никеля – от 26 до 65 ppm;

- для прокаленных: за счет упорядочения структуры материала и выхода летучих веществ происходит повышение действительной плотности с 1,22-1,60 до 1,80-2,15 г/см<sup>3</sup>; снижается выход летучих веществ с 2,75 до 1,06 %; балл микроструктуры составляет около 5,3-5,6, и позволяет отнести структуру к мелкоигольчатой с наличием групп ориентированных волокон.

3. При увеличении избыточного давления коксования декантойля от 0,15 до 0,55 МПа при конечной температуре процесса 500-510 °С и проведении последующего процесса прокалки при 1100 °С происходят следующие изменения в морфологии нефтяных коксов:

- для сырых: межплоскостное расстояние  $d_{002}$  (определяющее среднюю высоту кристаллитов) уменьшается с 3,4609 до 3,4557 Å; соотношение средней высоты  $L_c$  и среднего

диаметра  $L_a$  кристаллитов варьируется от около 2,0 до 2,4, что говорит о вытянутом характере структуры волокон и приближении к игольчатому коксу;

- для прокаленных: межплоскостное расстояние  $d_{002}$  уменьшается с 3,5202 до 3,4984 Å; уменьшение средней высоты кристаллитов  $L_c$ , вызванное усадочными явлениями и интенсивным удалением летучих веществ.

4. При увеличении температуры коксования декантоля от 480-488 до 500-510 °С при избыточном давлении 0,35 МПа и проведении последующего процесса прокалики при 1100 °С происходят следующие изменения в морфологии нефтяных коксов:

- межплоскостное расстояние  $d_{002}$  возрастает как для сырых, так и для прокаленных нефтяных коксов с 3,4553 до 3,4583 Å и с 3,5092 до 3,5257 Å соответственно;

- межплоскостное расстояние  $d_{100}$  (определяющее средний диаметр гексагональных слоев) уменьшается с 2,1244 до 2,1187 Å – для сырых и с 2,0999 до 2,0870 Å – для прокаленных.

5. При увеличении избыточного давления коксования гудрона и асфальта от 0,15 до 0,35 МПа при конечной температуре процесса 500 °С происходят следующие изменения в морфологии нефтяных коксов:

- из гудрона: межплоскостное расстояние  $d_{002}$  возрастает с 3,4425 до 3,5065 Å; рост размеров кристаллитов  $L_c$  с 15,3409 до 19,9036 Å и  $L_a$  с 19,0447 до 19,4260 Å; соотношение средней высоты  $L_c$  и среднего диаметра  $L_a$  кристаллитов составляет в основном 0,8;

- из асфальта: межплоскостное расстояние  $d_{002}$  остается неизменным – 3,4609 Å; соотношение средней высоты  $L_c$  и среднего диаметра  $L_a$  кристаллитов составляет в основном 1,2.

6. Морфология полученных образцов нефтяного игольчатого кокса из декантоля после прокаливания при 1100 °С по результатам сканирующей электронной микроскопии сложена доменами с ламеллярной микроструктурой, сформированной тонкими протяженными упакованными ламелями, ориентированными вдоль поровых пространств. Данную структуру можно отнести к крупноволокнистой и мелкоигольчатой по ГОСТ 26132-84 и к поточной анизотропии доменов струнно-кругового характера (stringy-circular flow domain anisotropy), характеризующейся волокнистой структурой, нарушением целостности слоев и пористостью по классификации, разработанной Pysz R.W, Hoff S.L. и Heintz E.A.

7. Микроструктура полученных образцов нефтяного кокса из гудрона и асфальта характеризуется как мелковолокнистая или весьма мелковолокнистой однородностью и границами между структурными элементами.

## **ГЛАВА 5. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОСЕРНИСТЫХ СУДОВЫХ ОСТАТОЧНЫХ ТОПЛИВ И НЕФТЯНОГО КОКСА**

### **5.1 Анализ показателей качества дистиллятных и остаточных фракций, используемых в качестве компонентов низкосернистых судовых остаточных топлив**

В качестве способа достижения допустимого содержания по сере в судовом остаточном топливе, требуемого в соответствии с Приложением VI МАРПОЛ 73/78 к конвенции «Правила предотвращения загрязнения воздушной среды с судов» Международной морской организацией – не более 0,50 % масс. в данной работе предлагается использовать метод косвенной гидрогенизации, заключающийся в гидроочистке дистиллятов и компаундировании их с сернистыми компонентами. В первом случае в качестве малосернистых компонентов выступают среднедистиллятные фракции, полученные промышленно на НПЗ, – г/о ПДФ, ДФГК и ЛГКК, а в качестве сернистых компонентов – смеси ЛГЗК и ТГЗК, полученные в ходе лабораторного процесса коксования из гудрона и асфальта. Во втором случае в качестве малосернистых компонентов выступают усредненная смесь ЛГЗК и ТГЗК, полученная в ходе лабораторного процесса коксования декантоля, а в качестве сернистого – остаточные фракции, полученные промышленно на НПЗ, а именно: гудрон, асфальт и висбрекинг-остаток [9–11,17,89–91].

Результаты анализа показателей качества дистиллятных и остаточных фракций, полученных промышленно на НПЗ и используемых в качестве компонентов для разработки составов низкосернистых судовых остаточных топлив методом косвенной гидрогенизации, приведен в таблице 5.1. Показатели качества гудрона и асфальта были приведены в таблице 3.1, а их углеводородный состав – в таблице 3.2.

Анализ результатов оценки показателей качества средних дистиллятов, отобранных с промышленных установок на НПЗ, показал, что по фракционному составу температура начала кипения лежит в интервале 197-225 °С, а конца кипения – 311-360 °С. Кинематическая вязкость при температуре 40 °С принимает значения в интервале от 2,400 до 2,790 мм<sup>2</sup>/с.

Температура потери текучести лёгкого каталитического газойля, выкипающего при температуре от 197 до 311 °С, достигает значений ниже - 60°С. Такие свойства обусловлены крайне низким содержанием парафиновых углеводородов нормального строения, представленных только пентадеканом и гептадеканом, общее содержание которых составляет всего 0,56% масс. [91]. Именно высокое содержание ароматических углеводородов (75,23 % масс.) в совокупности с низким содержанием нормальных парафиновых углеводородов (0,56 % масс.) в лёгком каталитическом газойле будут способствовать повышению растворимости асфальтенов при получении судовых топлив селективным компаундированием с остаточными фракциями [72,91].

Таблица 5.1 – Показатели качества дистиллятных и остаточных фракций, полученных на промышленных установках НПЗ

Физико-химические свойства	г/о ПДФ [91]	ДФГК	ЛГКК [72,91]	ВО [89]
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	855,0	821,0	956,0	961,2
Вязкость при 40 °С, мм <sup>2</sup> /с	2,790	2,520	2,400	1743,9
Содержание общей серы, % масс.	0,0007	0,0037	0,0766	0,9458
Температура вспышки, °С	80	82	88	> 110
Температура потери текучести, °С	- 16	- 11	< - 60	21
Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа (WSD 1,4) при 60 °С, мкм	443	415	200	-
Фракционный состав, % об.				
- температура начала кипения, °С	200	225	197	350
- 5 % выкипает при	209	238	206	367
- 10 % выкипает при	215	267	210	382
- 50 % выкипает при	282	308	259	451
- 90 % выкипает при	343	347	298	478
- 95 % выкипает при	354	356	308	495
- температура конца кипения, °С	360	360	311	511
Групповой углеводородный состав, % масс.				
Парафино-нафтеновые, в т.ч.:	96,08	100,00	6,53	20,35
- н-парафиновые	43,79	21,37	0,56	-
Ароматические	3,92	-	75,23	42,65
Олефиновые	-	-	18,24	-
Смолы	-	-	-	11,70
Асфальтены	-	-	-	25,30

Высокое содержание ароматических углеводородов определяет такой важный технологический показатель, как плотность будущих топлив. Содержание ароматических углеводородов в лёгком каталитическом газойле составляет 75,23 % масс., что соответствует наибольшей плотности из трех рассматриваемых средних дистиллятов – 956 кг/м<sup>3</sup>, против 855 и 821 кг/м<sup>3</sup> в г/о ПДФ и ДФГК соответственно. Среди ароматических углеводородов доминируют

производные нафталина, их содержание составляют 49,43 % масс. для лёгкого газойля каталитического крекинга [91].

Скорректированный диаметр пятна износа, характеризующий смазывающую способность средних дистиллятов, определенный на приборе HFRR, по ГОСТ Р ИСО 12156-1, составляет 443, 415 и 200 мкм соответственно для г/о ПДФ,ДФГК и ЛГКК.

Содержание серы в малосернистых компонентах для получения судовых остаточных топлив, являющихся продуктами процессов гидрогенизации составляет 7 и 37 ppm. В легком газойле каталитического крекинга содержание серы составляет 0,0766 %.

Висбрекинг-остаток представляет собой остаток процесса висбрекинга с температурами выкипания 350-511 °С. Содержание серы в висбрекинг-остатке составляет 0,9458 % масс., что делает его сернистым компонентом при использовании для получения судовых топлив [89].

## **5.2 Технология косвенной гидроконверсии получения низкосернистых судовых остаточных топлив с применением сернистых дистиллятов замедленного коксования**

Оценить возможность применения средних и тяжелых дистиллятов коксования гудрона и асфальта для получения экологически чистых судовых топлив возможно рассчитав количественное соотношение компонентов исходя из того, чтобы содержание общей серы для создаваемых составов не превышало значение 0,5 % масс. Для примера предложены двухкомпонентные смеси, первым компонентом в которых была использована смесь средних и тяжелых дистиллятов коксования гудрона и асфальта, взятых в соотношении, полученном при сведении материального баланса (см. таблицу 3.4), а вторым – малосернистые компоненты из следующего перечня: гидроочищенная прямогонная дизельная фракция (г/о ПДФ), дизельная фракция гидрокрекинга (ДФГК), легкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК). Свойства смесей легкого и тяжелого газойлей коксования гудрона и асфальта, применяемых для получения низкосернистых судовых остаточных топлив приведены в таблице 5.2 [89,90].

Кинематическая вязкость, измеренная при 50 °С, смеси ЛГЗК и ТГЗК гудрона и асфальта, как и в случае с аналогичной смесью из декантойля (см. таблицу 3.15), при повышении избыточного давления коксования от 0,15 до 0,35 МПа уменьшается с 3,895 до 2,637 и с 4,309 до 3,665 мм<sup>2</sup>/с для дистиллятов из гудрона и асфальта соответственно.

Результаты анализов показателей качества низкосернистых судовых остаточных топлив, полученных селективным компаундированием ЛГЗК и ТГЗК гудрона и асфальта с г/о ПДФ, приведены в таблице 5.3. Подбор компонентного состава осуществлялся исходя из вовлечения максимально возможного количества сернистого компонента – в данном случае смесей ЛГЗК и ТГЗК, ограниченное содержанием серы в готовом составе не более 0,50 % масс.

Таблица 5.2 – Показатели качества смесей средних и тяжелых дистиллятов коксования гудрона (1Г, 2Г, 3Г) и асфальта (1А, 2А, 3А)

Показатель	Смесь ЛГЗК и ТГЗК гудрона			Смесь ЛГЗК и ТГЗК асфальта		
	1Г	2Г	3Г	1А	2А	3А
Кинематическая вязкость при 50°С, мм <sup>2</sup> /с	3,895	2,972	2,637	4,309	3,773	3,665
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	880,9	875,6	873,4	897,9	891,8	888,3
Расчетный индекс ароматизации ССАИ	811	811	811	812	812	812
Содержание общей серы, % масс.	0,98	0,99	0,99	1,26	1,22	1,16

Поскольку, как асфальт, так и его дистилляты коксования являются более сернистыми компонентами, чем гудрон и его дистилляты, то соответственно первые могут добавляться в компаунды в меньшем количестве, чем вторые. Для составов судовых топлив с г/о ПДФ максимально возможное содержание ЛГЗК и ТГЗК из гудрона составляет 50-51 % масс., а из асфальта – 40-43 % масс. Все полученные составы отнесены к марке RMA 10 по ГОСТ 32510-2013, поскольку значения кинематической вязкости при 50 °С и плотности при 15 °С составляют 3,763-4,177 мм<sup>2</sup>/с и 866,0-869,8 кг/м<sup>3</sup> для составов со смесью ЛГЗК и ТГЗК из гудрона и 4,297-4,623 мм<sup>2</sup>/с и 870,7-873,2 кг/м<sup>3</sup> – для составов со смесью ЛГЗК и ТГЗК из асфальта. Указанные значения не превышают допустимые пределы для марки RMA 10 по ГОСТ 32510-2013 – 10,00 мм<sup>2</sup>/с и 920,0 кг/м<sup>3</sup>. Расчетный индекс ароматизации ССАИ, определяемый по ГОСТ 32510-2013, используемый для оценки воспламеняемости судовых остаточных топлив, составляет для вышеуказанных составов 810-811 и не превышает допустимого значения – 850 для данной марки. Составы с продуктами коксования гудрона имеют более низкие значения температуры потери текучести – от - 5 до - 8 °С, чем составы с продуктами коксования асфальта – от - 2 до - 4 °С.

Результаты анализов показателей качества низкосернистых судовых остаточных топлив, полученных селективным компаундированием ЛГЗК и ТГЗК гудрона и асфальта с ДФГК, приведены в таблице 5.4. Подбор компонентного состава также, как и в случае с г/о ПДФ, осуществлялся исходя из вовлечения максимально возможного количества смеси ЛГЗК и ТГЗК, ограниченное содержанием серы в готовом составе не более 0,50 % масс. Поскольку содержание серы в г/о ПДФ и ДФГК имеет относительно близкие значения – 7 и 37 ppm соответственно, то компонентные составы судовых топлив будут аналогичны, и для составов с ДФГК максимально возможное содержание ЛГЗК и ТГЗК из гудрона также составляет 50-51 % масс., а из асфальта – 40-43 % масс.

Таблица 5.3 – Компонентный состав и показатели качества низкосернистых судовых остаточных топлив, полученных селективным компаундированием средних и тяжелых дистиллятов коксования и гидроочищенной прямогонной дизельной фракции

Показатель	Смесь ЛГЗК и ТГЗК гудрона			Смесь ЛГЗК и ТГЗК асфальта		
	1Г	2Г	3Г	1А	2А	3А
- Смесь ЛГЗК+ТГЗК гудрона или асфальта, %	51	50	51	40	41	43
- г/о ПДФ, %	49	50	49	60	59	57
Марка по ГОСТ 32510	RMA 10	RMA 10	RMA 10	RMA 10	RMA 10	RMA 10
Кинематическая вязкость при 50°C, мм <sup>2</sup> /с	4,177	3,866	3,763	4,623	4,372	4,297
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	869,8	867,0	866,0	873,2	871,3	870,7
Расчетный индекс ароматизации ССАІ	811	810	810	811	811	811
Содержание общей серы, % масс.	0,50					
Общий осадок после старения, % масс.	< 0,10					
Температура потери текучести, °С,	-5	-7	-8	-2	-4	-4

Все полученные составы отнесены к марке RMA 10 по ГОСТ 32510-2013. Однако, значения кинематической вязкости при 50 °С и плотности при 15 °С для каждого из полученных составов меньше, чем для аналогичных с г/о ПДФ, и составляют 2,527-2,746 мм<sup>2</sup>/с и 849,1-853,0 кг/м<sup>3</sup> для составов со смесью ЛГЗК и ТГЗК из гудрона и 3,641-3,722 мм<sup>2</sup>/с и 851,2-852,6 кг/м<sup>3</sup> – для составов со смесью ЛГЗК и ТГЗК из асфальта. Указанные значения не превышают допустимые пределы для марки RMA 10 по ГОСТ 32510-2013. Расчетный индекс ароматизации ССАІ составляет для вышеуказанных составов 810-811 и, как и для аналогичных с г/о ПДФ, не превышает допустимого значения – 850. Значения температуры потери текучести полученных составов с ДФГК показывают их лучшие низкотемпературные свойства, чем для аналогичных составов с г/о ПДФ, что связано с высоким содержанием изо-парафиновых углеводородов и меньшим содержанием парафинов нормального строения в ДФГК по сравнению с г/о ПДФ (см. таблицу 5.1). В целом составы с ДФГК и смесью ЛГЗК и ТГЗК гудрона и асфальта имеют значения температуры потери текучести в интервале от - 18 до - 21 °С.

Таблица 5.4 – Компонентный состав и показатели качества низкосернистых судовых остаточных топлив, полученных селективным компаундированием средних и тяжелых дистиллятов коксования и дизельной фракции гидрокрекинга

Показатель	Смесь ЛГЗК и ТГЗК гудрона			Смесь ЛГЗК и ТГЗК асфальта		
	1Г	2Г	3Г	1А	2А	3А
- Смесь ЛГЗК+ТГЗК гудрона или асфальта, %	51	50	51	40	41	43
- ДФГК, %	49	50	49	60	59	57
Марка по ГОСТ 32510	RMA 10	RMA 10	RMA 10	RMA 10	RMA 10	RMA 10
Кинематическая вязкость при 50°C, мм <sup>2</sup> /с	2,746	2,575	2,527	3,722	3,635	3,641
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	853,0	850,0	849,1	852,6	851,5	851,2
Расчетный индекс ароматизации CCAI	811	810	810	811	811	811
Содержание общей серы, % масс.	0,50					
Общий осадок после старения, % масс.	< 0,10					
Температура потери текучести, °С,	-18	-20	-21	-18	-19	-19

Результаты анализов показателей качества низкосернистых судовых остаточных топлив, полученных селективным компаундированием ЛГЗК и ТГЗК гудрона и асфальта с ЛГКК, приведены в таблице 5.5. Отличием использования малосернистого ЛГКК в качестве компонента судового остаточного топлива в смеси с ЛГЗК и ТГЗК от двух предыдущих продуктов процессов гидрогенизации – г/о ПДФ и ДФГК, является то, что ЛГКК – это малосернистый продукт термодеструктивного процесса каталитического крекинга. Поэтому углеводородный состав ЛГКК характеризуется наличием ненасыщенных соединений – олефинов (18,24 % масс.) и, что особенно важно, высоким содержанием ароматических (75,23 % масс.) углеводородов (см. таблицу 5.1), которые могут повышать растворимость асфальтенов в остаточных топливах.

Подбор компонентного состава также, как в случае с г/о ПДФ и ДФГК осуществлялся исходя из вовлечения максимально возможного количества смеси ЛГЗК и ТГЗК, таким образом, чтобы содержание серы в готовом топливе составляло не более 0,50 % масс. В ЛГКК, в отличие от г/о ПДФ и ДФГК, содержание серы выше чем 7 и 37 ppm и составляет 0,0766 % масс., что

однако меньше 0,50 % масс., и позволяет считать ЛГКК малосернистым компонентом. Максимально возможное в смеси с ЛГКК содержание ЛГЗК и ТГЗК из гудрона составляет 46-47 % масс., а из асфальта – 36-39 % масс.

Таблица 5.5 – Компонентный состав и показатели качества низкосернистых судовых остаточных топлив, полученных селективным компаундированием средних и тяжелых дистиллятов коксования и легкого газойля каталитического крекинга

Показатель	Смесь ЛГЗК и ТГЗК гудрона			Смесь ЛГЗК и ТГЗК асфальта		
	1Г	2Г	3Г	1А	2А	3А
- Смесь ЛГЗК+ТГЗК гудрона или асфальта, %	47	46	47	36	37	39
- ЛГКК, %	53	54	53	64	63	61
Марка по ГОСТ 32510	RMD 80	RMB 30	RMB 30	RMD 80	RMD 80	RMB 30
Кинематическая вязкость при 50°С, мм <sup>2</sup> /с	32,1	27,0	23,9	46,8	33,2	25,8
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	922,4	920,4	919,0	936,3	933,5	930,8
Расчетный индекс ароматизации ССАИ	811	811	812	811	811	811
Содержание общей серы, % масс.	0,50					
Общий осадок после старения, % масс.	< 0,10					
Температура потери текучести, °С,	- 8	- 10	- 10	- 2	- 6	- 7

В результате косвенной гидрогенизации получены составы двух марок – RMB 30 и RMD 80 по ГОСТ 32510-2013. Значения кинематической вязкости при 50 °С и плотности при 15 °С для каждого из полученных составов намного выше, чем для аналогичных с г/о ПДФ и ДФГК, и составляют 23,9-32,1 мм<sup>2</sup>/с и 919,0-922,4 кг/м<sup>3</sup> для составов со смесью ЛГЗК и ТГЗК из гудрона и 25,8-46,8 мм<sup>2</sup>/с и 930,8-936,3 кг/м<sup>3</sup> – для составов со смесью ЛГЗК и ТГЗК из асфальта. Расчетный индекс ароматизации ССАИ составляет для вышеуказанных составов 810-812 и не превышает допустимого значения – 860 для марок RMB 30 и RMD 80. Низкотемпературные свойства лучше у составов, полученных с использованием продуктов коксования гудрона – от - 8 до - 10 °С, чем у коксования гудрона – от - 2 до - 7 °С.

### 5.3 Технология получения низкосернистых судовых остаточных топлив с применением малосернистых дистиллятов коксования декантоля

Использование смеси средних и тяжелых дистиллятов коксования декантоля в качестве компонентов низкосернистых судовых остаточных топлив в целом расширяет границы области применимости дистиллятов коксования для получения этих топлив с содержанием серы до 0,50 % масс., что соответствует требованию Международной морской организации.

При коксовании для получения нефтяного игольчатого кокса в качестве сырья декантоля последний, являясь продуктом процесса каталитического крекинга, сырье которого – вакуумный газойль прошедший предварительно процесс гидроочистки, имеет более низкие значения содержания серы – 0,12 %, по сравнению, например, с гудроном и асфальтом – соответственно 13,7 и 16,0 % масс. (см. таблицу 3.1). Закономерно, что из менее сернистого сырья коксования получается более малосернистые дистилляты. Это в свою очередь позволяет отнести смесь ЛГЗК и ТГЗК декантоля к малосернистым компонентам для получения судовых остаточных топлив и в процессе селективного компаундирования с сернистыми остатками посредством косвенной гидрогенизации получить топливо с содержанием серы до 0,50 % масс.

Для получения низкосернистого судового остаточного топлива с применением малосернистых дистиллятов коксования была взята усредненная смесь ЛГЗК и ТГЗК декантоля, полученная компаундированием смесей ЛГЗК и ТГЗК из опытов 1Д-3Д на лабораторной установке коксования, при усредненных режимных параметрах – избыточном давлении коксования 0,35 МПа и температуре коксования 480-510 °С. Анализ показателей качества усредненной смеси ЛГЗК и ТГЗК декантоля приведен в таблице 5.6.

Кинематическая вязкость полученной усредненной смеси составляет 2,112 мм<sup>2</sup>/с, а плотность – 934, 5 кг/м<sup>3</sup>. Хорошие низкотемпературные свойства вызваны низким содержанием н-парафиновых и высоким ароматических углеводородов и выражаются температурой потери текучести, равной - 20 °С. Содержание серы – 0,140 % масс.

Результаты анализов показателей качества низкосернистых судовых остаточных топлив, полученных селективным компаундированием усредненной смеси ЛГЗК и ТГЗК декантоля с гудроном, асфальтом и висбрекинг-остатком приведены в таблице 5.7. Подбор компонентного состава осуществлялся исходя из вовлечения максимально возможного количества нефтяного остатка, ограниченное содержанием серы в готовом составе не более 0,50 % масс., и составило для гудрона – 25 %, для асфальта – 30 % и для висбрекинг-остатка – 44 %.

Все полученные составы отнесены к марке RMB 30 по ГОСТ 32510-2013. Значения кинематической вязкости, измеренной при температуре 50 °С, судовых остаточных топлив возрастает при использовании нефтяных остатков в следующем ряду: гудрон, асфальт и

висбрекинг-остаток, и составляет соответственно 9,4, 16,4 и 21,2 мм<sup>2</sup>/с. Плотность при 15 °С для каждого из полученных составов изменяется в интервале значений от 946,2, до 952,3 кг/м<sup>3</sup>.

Таблица 5.6 – Показатели качества усредненной смеси средних и тяжелых дистиллятов коксования декантойля (1Д, 2Д, 3Д)

Показатель	Смесь ЛГЗК и ТГЗК декантойля (1Д-3Д)
Кинематическая вязкость при 50°С, мм <sup>2</sup> /с	2,112
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	934,5
Расчетный индекс ароматизации ССАИ	900
Содержание общей серы, % масс.	0,140
Общий осадок после старения, % масс.	0,021
Температура потери текучести, °С	- 20
Кислотное число, мг КОН/г	0,065
Температура вспышки, °С	70

Расчетный индекс ароматизации ССАИ составляет для вышеуказанных составов 847-860 и не превышает допустимого значения – 860. Низкотемпературные свойства составов с усредненной смесью ЛГЗК и ТГЗК декантойля улучшаются при использовании нефтяных остатков в следующем ряду: висбрекинг-остаток, гудрона, асфальт, а значения температуры потери текучести полученных составов составляют соответственно - 19, - 27 и - 31 °С.

Еще одним фактором, позволяющим использовать смесь ЛГЗК и ТГЗК декантойля в относительно высоком соотношении с нефтяными остатками – с 30 % гудрона, с 25 % асфальта и с 44 % висбрекинг-остатка, является высокое содержание ароматических углеводородов в дистиллятных продуктах коксования, которые повышают растворимость асфальтенов в остаточных топливах, что подтверждается результатами определения общего осадка после старения изготовленных составов судовых остаточных топлив.

Асфальтены, содержащиеся в нефтяных остатках, выполняют функцию центров коагуляции высокомолекулярных соединений, наружный слой которых представлен ароматическими углеводородами, обладающими поверхностной активностью и образующими

вокруг асфальтенов оболочки, предотвращающие коагуляцию и седиментацию. Асфальтены термодеструктивных процессов, например, висбрекинг-остатка, имеют меньшую агрегативную устойчивость в коллоидной системе, чем асфальтены природного происхождения за счет образующихся при термоллизе менее сложного состава, структуры молекул, меньшей разветвленности.

Таблица 5.7 – Компонентный состав и показатели качества низкосернистых судовых остаточных топлив, полученных селективным компаундированием средних и тяжелых дистиллятов коксования декантойля с гудроном, асфальтом и висбрекинг-остатком

Показатель	Усредненная смесь ЛГЗК и ТГЗК декантойля 1Д-3Д		
	70	75	56
- Смесь ЛГЗК+ТГЗК декантойля, %	70	75	56
- Асфальт, %	30	-	-
- Гудрон, %	-	25	-
- Висбрекинг-остаток, %	-	-	44
Марка по ГОСТ 32510	RMB 30	RMB 30	RMB 30
Кинематическая вязкость при 50°C, мм <sup>2</sup> /с	16,4	9,4	21,2
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	952,3	948,4	946,2
Расчетный индекс ароматизации CCAI	858	860	847
Содержание общей серы, % масс.	0,50		
Общий осадок после старения, % масс.	0,009	0,016	0,045
Температура потери текучести, °С,	-31	-27	-19

При селективном компаундировании растворимость частиц дисперсной фазы – асфальтенов в дисперсионной среде возрастает с увеличением содержания ароматических углеводородов в дисперсионной среде, и уменьшается с возрастанием парафино-нафтеновых углеводородов.

Таким образом при приготовлении составов судовых остаточных топлив из усредненной смеси ЛГЗК и ТГЗК декантойля с нефтяными остатками растворимость асфальтенов возрастает

из-за увеличения содержания ароматических углеводородов и содержание осадка со старением в несколько раз уменьшается по сравнению со значениями для самих нефтяных остатков и составляет 0,009 % для состава с гудроном, 0,016 % для состава с асфальтом и 0,045 % для состава с висбрекинг-остатком. При этом состав из смеси ЛГЗК и ТГЗК декантойля и висбрекинг-остатка имеет наибольшее значение осадка со старением из всех составов, подтверждая, что асфальтены термодеструктивных процессов имеют меньшую агрегативную устойчивость.

#### **5.4 Комплексная технология получения низкосернистых судовых остаточных топлив и нефтяного кокса различной структуры**

Для промышленной реализации на НПЗ полученных результатов исследований по разработке комплексной технологии получения низкосернистых судовых остаточных топлив и нефтяных коксов различной структуры необходимо было учесть следующие важные условия, а именно: оснащенность НПЗ определенным набором технологических установок, необходимых для выработки базовых компонентов топлив, наличие свободных ресурсов сырья, и потребность рынка в данном виде продукта [17,71,72,74,89–91].

На рисунке 5.1 приведена принципиальная поточная технологическая схема получения низкосернистых судовых остаточных топлив и нефтяного кокса различной структуры по разработанной технологии. Безусловно, основной технологической установкой, которая должна эксплуатироваться на НПЗ для получения всего ассортимента рассмотренных в работе продуктов, должна быть УЗК.

При этом все полученные в ходе исследований составы низкосернистых судовых остаточных топлив можно условно разделить на три группы по видам сырья, используемого для выработки основного компонента – смеси ЛГЗК и ТГЗК: 1 вид сырья – декантойль; 2 вид сырья – гудрон; 3 вид сырья – асфальт.

I. Технология получения низкосернистых судовых остаточных топлив и нефтяного кокса с использованием в качестве сырья УЗК декантойля (1 вид сырья) заключается в следующем:

Сырая смесь западно-сибирских нефтей, поступающая на НПЗ, проходит процесс подготовки – обезвоживания и обессоливания на ЭЛОУ и первичную переработку на АВТ. С вакуумной колонны установки АВТ отбирают вакуумный газойль. Вакуумный газойль направляют на установку каталитического крекинга и отбирают декантойль, который направляют на УЗК, где коксуют при температурах около 500-512 °С при избыточном давлении в системе около 0,35 МПа. В качестве продуктов из установки ректификации на УЗК в балансовом соотношении отбирают смесь ЛГЗК и ТГЗК асфальта и с камер коксования – нефтяной кокс, который после прокаливания при 1100 °С на установке прокаливания нефтяного кокса, имеет содержание серы до 0,1 % масс. и балл микроструктуры по ГОСТ 26132-84 от 5,3 до 5,6.

С куба вакуумной колонны установки АВТ отбирают гудрон – остаток вакуумной перегонки мазута, 5 % которого выкипают при 508 °С. Гудрон отправляют на установку пропановой деасфальтизации, где выделяют около 65 % асфальта, выкипающего при температурах выше 457 °С. Гудрон также отправляют на установку висбрекинга с выделением висбрекинг-остатка, выкипающего при температурах выше 350 °С.

Направляют в резервуары смешения для получения низкосернистого судового остаточного топлива с содержанием серы до 0,50 % масс. следующие потоки:

- ЛГЗК и ТГЗК декантойля с асфальтом в массовом соотношении 70 : 30 (%) и получают топливо марки RMB 30 по ГОСТ 32510-2013 и ISO 8217:2017;

- ЛГЗК и ТГЗК декантойля с гудроном в массовом соотношении 75 : 25 (%) и получают топливо марки RMB 30 по ГОСТ 32510-2013 и ISO 8217:2017;

- ЛГЗК и ТГЗК декантойля с висбрекинг-остатком в массовом соотношении 56 : 44 (%) и получают топливо марки RMB 30 по ГОСТ 32510-2013 и ISO 8217:2017.

II. Технология получения низкосернистых судовых остаточных топлив и нефтяного кокса с использованием в качестве сырья УЗК гудрона (2 вид сырья) заключается в следующем:

Сырая смесь западно-сибирских нефтей, поступая на НПЗ, проходит процесс подготовки – обезвоживания и обессоливания на ЭЛОУ и первичную переработку на АВТ. С куба вакуумной колонны установки АВТ отбирают гудрон – остаток вакуумной перегонки мазута, 5 % которого выкипают при 508 °С, и отправляют на УЗК, где коксуют при температуре около 500 °С при избыточном давлении в системе около 0,15, 0,25 или 0,35 МПа. В качестве продуктов из установки ректификации на УЗК в балансовом соотношении отбираю смесь ЛГЗК и ТГЗК гудрона и с камер коксования – нефтяной кокс, имеющий содержание серы от 1,6 до 1,8 % масс. и балл микроструктуры по ГОСТ 26132-84 от 2,7 до 2,8.

С атмосферной колонны установки АВТ отбирают прямогонную дизельную фракцию и отправляют на установку г/о ДТ, где отбирают г/о ПДФ, выкипающую при температурах 200-360 °С. С вакуумной колонны установки АВТ отбираю вакуумный газойль, который направляют на установку ГК, где выделяют ДФГК, выкипающую при температурах 225-360 °С. С вакуумной колонны установки АВТ вакуумный газойль также направляют на установку каталитического крекинга, где отбирают ЛГКК, выкипающий при температурах от 200 до 310 °С.

Направляют в резервуары смешения для получения низкосернистого судового остаточного топлива с содержанием серы до 0,50 % масс. следующие потоки:

- ЛГЗК и ТГЗК гудрона с г/о ПДФ в массовом соотношении 50-51 : 49-50 (%) и получают топливо марки RMA 10 по ГОСТ 32510-2013 и ISO 8217:2017;

- ЛГЗК и ТГЗК гудрона с ДФГК в массовом соотношении 50-51 : 49-50 (%) и получают топливо марки RMA 10 по ГОСТ 32510-2013 и ISO 8217:2017;

- ЛГЗК и ТГЗК гудрона с ЛГКК в массовом соотношении 46-47 : 53-54 (%) и получают топливо марок RMB 30 и RMD 80 по ГОСТ 32510-2013 и ISO 8217:2017.

III. Технология получения низкосернистых судовых остаточных топлив и нефтяного кокса с использованием в качестве сырья УЗК асфальта (3 вид сырья) заключается в следующем:

Сырая смесь западно-сибирских нефтей, поступая на НПЗ, проходит процесс подготовки – обезвоживания и обессоливания на ЭЛОУ и первичную переработку на АВТ. С куба вакуумной колонны установки АВТ отбирают гудрон – остаток вакуумной перегонки мазута, 5 % которого выкипают при 508 °С, и отправляют на установку пропановой деасфальтизации, где выделяют около 65 % асфальта, выкипающего при температурах выше 457 °С. Асфальт пропановой деасфальтизации гудрона направляют на УЗК, где коксуют при температуре около 500 °С при избыточном давлении в системе около 0,15, 0,25 или 0,35 МПа. В качестве продуктов из установки ректификации на УЗК в балансовом соотношении отбирают смесь ЛГЗК и ТГЗК асфальта и с камер коксования – нефтяной кокс, имеющий содержание серы от 1,7 до 1,8 % масс. и балл микроструктуры по ГОСТ 26132-84 от 2,5 до 2,6.

С атмосферной колонны установки АВТ отбирают прямую дельту дизельную фракцию и отправляют на установку г/о ДТ, где отбирают г/о ПДФ, выкипающую при температурах 200-360 °С. С вакуумной колонны установки АВТ отбирают вакуумный газойль, который направляют на установку ГК, где выделяют ДФГК, выкипающую при температурах 225-360 °С. С вакуумной колонны установки АВТ вакуумный газойль также направляют на установку каталитического крекинга, где отбирают ЛГКК, выкипающий при температурах от 200 до 310 °С.

Направляют в резервуары смешения для получения низкосернистого судового остаточного топлива с содержанием серы до 0,50 % масс. следующие потоки:

- ЛГЗК и ТГЗК асфальта с г/о ПДФ в массовом соотношении 40-43 : 57-60 (%) и получают топливо марки RMA 10 по ГОСТ 32510-2013 и ISO 8217:2017;

- ЛГЗК и ТГЗК асфальта с ДФГК в массовом соотношении 40-43 : 57-60 (%) и получают топливо марки RMA 10 по ГОСТ 32510-2013 и ISO 8217:2017;

- ЛГЗК и ТГЗК асфальта с ЛГКК в массовом соотношении 36-39 : 61-64 (%) и получают топливо марок RMB 30 и RMD 80 по ГОСТ 32510-2013 и ISO 8217:2017.

В таблице 5.8 сведены результаты по необходимому набору технологических установок на НПЗ для выработки базовых компонентов производства низкосернистых судовых остаточных топлив и нефтяного кокса с указанием марок получаемых топлив по ГОСТ 32510-2013 и качества нефтяного кокса по содержанию серы и баллу микроструктуры по ГОСТ 26132-84. Перечень технологических установок, необходимых для получения судовых топлив и нефтяных коксов по вышеуказанным технологиям на НПЗ включает в себя: АВТ, г/о ДТ, г/о ВГО, КК, ДА, ГК и УЗК, а также установку прокаливания для получения нефтяного игольчатого кокса.

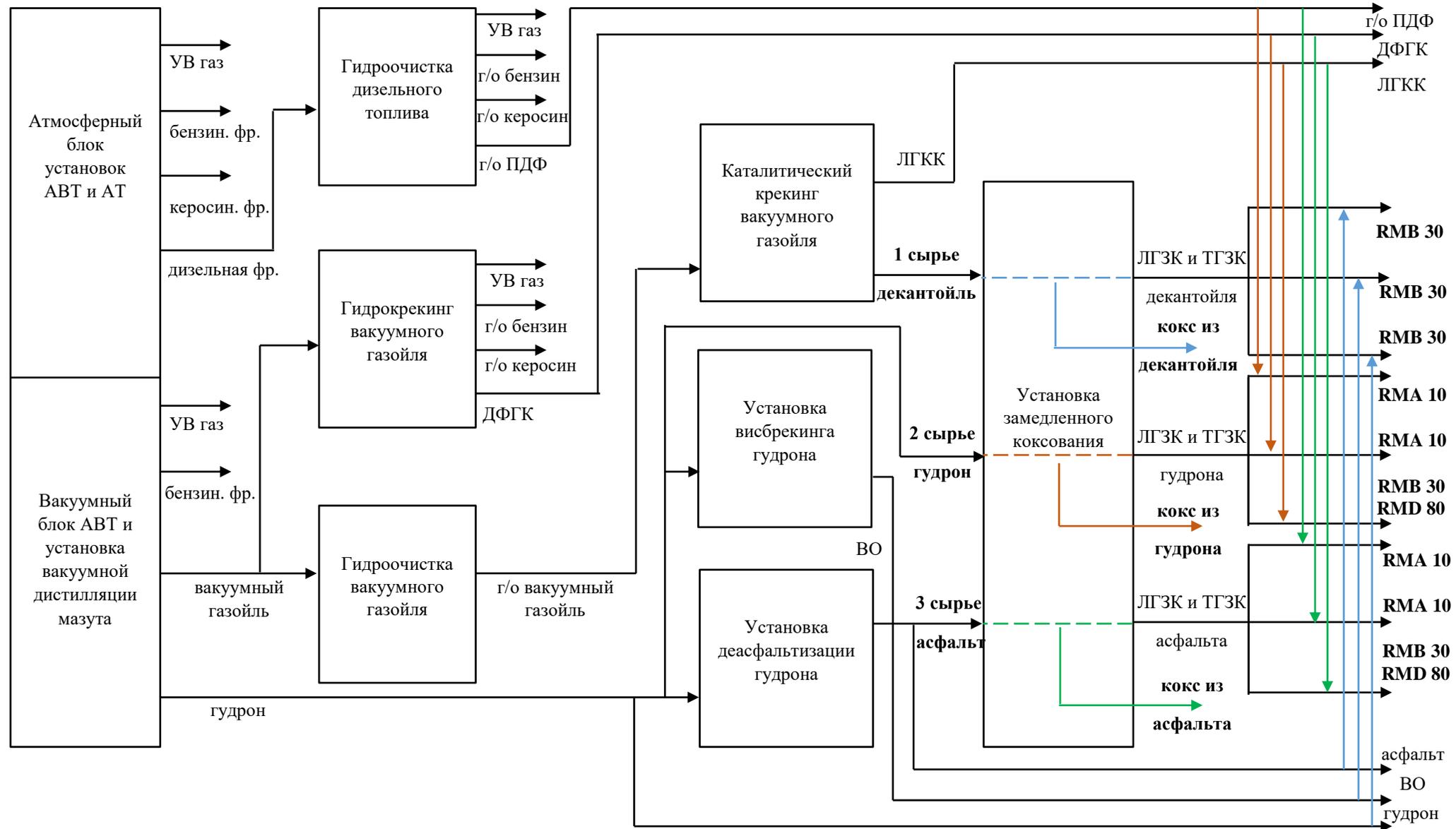


Рисунок 5.1 – Принципиальная поточная технологическая схема получения низкосернистых судовых остаточных топлив и нефтяного кокса различной структуры

Таблица 5.8 – Необходимый набор технологических установок на НПЗ и базовые компоненты для производства низкосернистых судовых остаточных топлив и нефтяного кокса с их качеством

Шифр опыта	Компоненты		Необходимый набор технологических установок на НПЗ для реализации предлагаемой технологии	Марка по ГОСТ 32510-2013	Нефтяной кокс
	Мало-сернистый	Сернистый			
1Г	г/о ПДФ	ЛГЗК и ТГЗК гудрона	АВТ, г/о ДТ, УЗК	RMA 10	Микростр. 2,7-2,8; Сера 1,6-1,8 %.
2Г				RMA 10	
3Г				RMA 10	
1А		ЛГЗК и ТГЗК асфальта	АВТ, г/о ДТ, ДА, УЗК	RMA 10	Микростр. 2,5-2,6; Сера 1,7-1,8 %.
2А				RMA 10	
3А				RMA 10	
1Г	ДФГК	ЛГЗК и ТГЗК гудрона	АВТ, ГК, УЗК	RMA 10	Микростр. 2,7-2,8; Сера 1,6-1,8 %.
2Г				RMA 10	
3Г				RMA 10	
1А		ЛГЗК и ТГЗК асфальта	АВТ, ГК, ДА, УЗК	RMA 10	Микростр. 2,5-2,6; Сера 1,7-1,8 %.
2А				RMA 10	
3А				RMA 10	
1Г	ЛГКК	ЛГЗК и ТГЗК гудрона	АВТ, г/о ВГО, КК, УЗК	RMD 80	Микростр. 2,7-2,8; Сера 1,6-1,8 %.
2Г				RMB 30	
3Г				RMB 30	
1А		ЛГЗК и ТГЗК асфальта	АВТ, г/о ВГО, КК, ДА, УЗК	RMD 80	Микростр. 2,5-2,6; Сера 1,7-1,8 %.
2А				RMD 80	
3А				RMB 30	
1Д-3Д	ЛГЗК и ТГЗК декантойля	асфальт	АВТ, г/о ВГО, КК, УЗК, ДА	RMB 30	Микростр. 5,3-5,6; Сера до 0,1 %.
1Д-3Д		гудрон	АВТ, г/о ВГО, КК, УЗК	RMB 30	
1Д-3Д		ВО	АВТ, г/о ВГО, КК, УЗК, ВО	RMB 30	

## 5.5 Технико-экономический расчет получения низкосернистых судовых остаточных топлив

Оценить прибыль при производстве низкосернистого судового остаточного топлива на базе полученных в результате исследований средних и тяжелых дистиллятов коксования гудрона, асфальта и декантоля возможно посредством расчета на основании затрат на производство аналогичных нефтяных фракций на НПЗ. Составы судовых остаточных топлив условно представляют собой двухкомпонентную смесь, первым из которых является смесь ЛГЗК и ТГЗК гудрона, асфальта или декантоля, взятых в соотношении, полученном при сведении материального баланса, а вторым – малосернистые или сернистые компоненты: г/о ПДФ, ДФГК, ЛГКК, гудрон, асфальт и ВО. Соотношение в смеси ЛГЗК и ТГЗК, применяемых для получения низкосернистых судовых остаточных топлив приведены в таблице 5.9 [90].

Таблица 5.9 – Содержание ЛГЗК и ТГЗК в смеси газойлей замедленного коксования

Шифр опыта	Содержание ЛГЗК и ТГЗК в смеси газойлей, % масс.	
	ЛГЗК	ТГЗК
1Г	61,06	38,94
2Г	65,46	34,54
3Г	70,92	29,08
1А	55,13	44,87
2А	64,29	35,71
3А	71,79	28,21
1Д-3Д	90,00	10,00

В таблице 5.10 приведены затраты на производство нефтяных фракций на НПЗ, аналогичных использованным для приготовления исследуемых в работе составов судовых остаточных топлив.

Таблица 5.10 – Сведения о стоимости нефтяных фракциях, аналогичных используемым для получения низкосернистых судовых остаточных топлив методом косвенной гидрогенизации

Наименование нефтяной фракции	Стоимость, руб./т
ЛГЗК	20 628
ТГЗК	12 355
ЛГКК	19 114
г/о ПДФ	27 098

Наименование нефтяной фракции	Стоимость, руб./т
ДФГК	27 681
гудрон	5 018
ВО	5 304
асфальт	2 198

Методом косвенной гидрогенизации при селективном компаундировании смеси ЛГЗК и ТГЗК гудрона и асфальта с г/о ПДФ получены 6 составов низкосернистых судовых остаточных топлив, соответствующие марке RMA 10 по ГОСТ 32510-2013. На основании данных таблиц 5.3, 5.9, и 5.10 произведен расчет затрат на производство низкосернистых судовых остаточных топлив. Полученные результаты представлены в таблице 5.11.

Таблица 5.11 – Компонентный состав и стоимость производства низкосернистых судовых остаточных топлив, полученных селективным компаундированием средних и тяжелых дистиллятов коксования и гидроочищенной прямогонной дизельной фракции

Показатель	Смесь ЛГЗК и ТГЗК гудрона			Смесь ЛГЗК и ТГЗК асфальта		
	1Г	2Г	3Г	1А	2А	3А
- Смесь ЛГЗК+ТГЗК гудрона или асфальта, %	51	50	51	40	41	43
- г/о ПДФ, %	49	50	49	60	59	57
Марка по ГОСТ 32510	RMA 10	RMA 10	RMA 10	RMA 10	RMA 10	RMA 10
Стоимость, руб./т	22 155,33	22 252,25	22 155,33	23 221,40	23 124,48	22 930,65

Методом косвенной гидрогенизации при селективном компаундировании смеси ЛГЗК и ТГЗК гудрона и асфальта с ДФГК получены 6 составов низкосернистых судовых остаточных топлив, соответствующие марке RMA 10 по ГОСТ 32510-2013. На основании данных таблиц 5.4, 5.9, и 5.10 произведен расчет затрат на производство низкосернистых судовых остаточных топлив. Полученные результаты представлены в таблице 5.12.

Методом косвенной гидрогенизации при селективном компаундировании смеси ЛГЗК и ТГЗК гудрона и асфальта с ЛГКК получены 6 составов низкосернистых судовых остаточных топлив, соответствующие маркам RMB 30 и RMD 80 по ГОСТ 32510-2013. На основании данных таблиц 5.5, 5.9, и 5.10 произведен расчет затрат на производство низкосернистых судовых остаточных топлив. Полученные результаты представлены в таблице 5.13.

Таблица 5.12 – Компонентный состав и стоимость производства низкосернистых судовых остаточных топлив, полученных селективным компаундированием средних и тяжелых дистиллятов коксования и дизельной фракции гидрокрекинга

Показатель	Смесь ЛГЗК и ТГЗК гудрона			Смесь ЛГЗК и ТГЗК асфальта		
	1Г	2Г	3Г	1А	2А	3А
- Смесь ЛГЗК+ТГЗК гудрона или асфальта, %	51	50	51	40	41	43
- ДФГК, %	49	50	49	60	59	57
Марка по ГОСТ 32510	RMA 10	RMA 10	RMA 10	RMA 10	RMA 10	RMA 10
Стоимость, руб./т	22 441,00	22 543,75	22 441,00	23 571,20	23 468,45	22 441,00

Таблица 5.13 – Компонентный состав и стоимость производства низкосернистых судовых остаточных топлив, полученных селективным компаундированием средних и тяжелых дистиллятов коксования и легкого газойля каталитического крекинга

Показатель	Смесь ЛГЗК и ТГЗК гудрона			Смесь ЛГЗК и ТГЗК асфальта		
	1Г	2Г	3Г	1А	2А	3А
- Смесь ЛГЗК+ТГЗК гудрона или асфальта, %	47	46	47	36	37	39
- ЛГКК, %	53	54	53	64	63	61
Марка по ГОСТ 32510	RMD 80	RMB 30	RMB 30	RMD 80	RMD 80	RMB 30
Стоимость, руб./т	18 311,47	18 328,55	18 311,47	18 499,30	18 482,22	18 311,47

Методом косвенной гидрогенизации при селективном компаундировании малосернистой усредненной смеси ЛГЗК и ТГЗК декантояля (1Д-3Д) и сернистых нефтяных остатков – гудрона, асфальта и висбрекинг-остатка получены 3 состава низкосернистых судовых остаточных топлив, соответствующие марке RMB 30 по ГОСТ 32510-2013. На основании данных таблиц 5.7, 5.9, и 5.10 произведен расчет затрат на производство низкосернистых судовых остаточных топлив. Полученные результаты представлены в таблице 5.14.

Самые низкие затраты требуются на производство низкосернистого судового остаточного топлива, состоящего из 44 % висбрекинг-остатка и 56 % смеси ЛГЗК и ТГЗК, полученных в процессе замедленного коксования декантояля, так как данный состав имеет высокое содержание остаточной фракции – висбрекинг-остатка.

Таблица 5.14 – Компонентный состав и стоимость производства низкосернистых судовых остаточных топлив, полученных селективным компаундированием средних и тяжелых дистиллятов коксования декантояля с гудроном, асфальтом и висбрекинг-остатком

Показатель	Усредненная смесь ЛГЗК и ТГЗК декантояля 1Д-3Д		
- Смесь ЛГЗК+ТГЗК декантояля, %	70	75	56
- Асфальт, %	30	-	-
- Гудрон, %	-	25	-
- Висбрекинг-остаток, %	-	-	44
Марка по ГОСТ 32510	RMB 30	RMB 30	RMB 30
Стоимость, руб./т	14 519,89	16 105,03	13 422,15

Самые высокие затраты требуются на производство низкосернистого судового остаточного топлива, состоящего из 60 % ДФГК и 40 % смеси ЛГЗК и ТГЗК, полученных в процессе замедленного коксования асфальта, так как данный образец содержит большое количество среднедистиллятного продукта процесса каталитической гидрогенизации.

По данным информационно-аналитического агентства «ПортНьюс» на 20 мая 2019 года цена за тонну низкосернистого судового остаточного топлива составляет 30 660,90 руб. Затраты на производство и чистая прибыль от реализации (с учетом 20 % налога на прибыль) для каждого из разработанных составов низкосернистого судового остаточного топлива приведена в таблице 5.15 [90].

Таблица 5.15 – Затраты на производство и чистая прибыль от реализации низкосернистых судовых остаточных топлив, полученных в результате исследований

Шифр опыта	Компоненты		Марка по ГОСТ 32510-2013	Затраты на производство, руб./т	Чистая прибыль, руб./т
	Мало-сернистый	Сернистый			
1Г	г/о ПДФ	ЛГЗК и	RMA 10	22 155,33	6 804,46
2Г		ТГЗК	RMA 10	22 252,25	6 726,92
3Г		гудрона	RMA 10	22 155,33	6 804,46
1А		ЛГЗК и	RMA 10	23 221,40	5 951,60
2А		ТГЗК	RMA 10	23 124,48	6 029,14
3А		асфальта	RMA 10	22 930,65	6 184,20

Шифр опыта	Компоненты		Марка по ГОСТ 32510-2013	Затраты на производство, руб./т	Чистая прибыль, руб./т
	Мало-сернистый	Сернистый			
1Г	ДФГК	ЛГЗК и	RMA 10	22 441,00	6 575,92
2Г		ТГЗК	RMA 10	22 543,75	6 493,72
3Г		гудрона	RMA 10	22 441,00	6 575,92
1А		ЛГЗК и	RMA 10	23 571,20	5 671,76
2А		ТГЗК	RMA 10	23 468,45	5 753,96
3А		асфальта	RMA 10	22 441,00	6 575,92
1Г	ЛГКК	ЛГЗК и	RMD 80	18 311,47	9 879,54
2Г		ТГЗК	RMB 30	18 328,55	9 865,88
3Г		гудрона	RMB 30	18 311,47	9 879,54
1А		ЛГЗК и	RMD 80	18 499,30	9 729,28
2А		ТГЗК	RMD 80	18 482,22	9 742,94
3А		асфальта	RMB 30	18 311,47	9 879,54
1Д-3Д	ЛГЗК и	асфальт	RMB 30	14 519,89	12 912,81
1Д-3Д	ТГЗК	гудрон	RMB 30	16 105,03	11 644,70
1Д-3Д	декантойля	ВО	RMB 30	13 422,15	13 791,00

Таким образом, наибольшую чистую прибыль можно получить при производстве низкосернистого судового остаточного топлива, используя в качестве компонентов висбрекинг-остатка и смесь ЛГЗК и ТГЗК декантойля, которая составляет 13 791,00 руб./т.

### Выводы к главе 5

1. Показано, что содержание серы в малосернистых компонентах судовых остаточных топлив составляет 0,0007 и 0,0037 % – дизельная фракция гидроочистки и гидрокрекинга соответственно, в легком газойле каталитического крекинга – 0,0766 %, а в сернистых компонентах: висбрекинг-остатке – 0,95, гудроне – 1,37 и асфальте – 1,60 % масс. Содержание серы в усредненной смеси легкого и тяжелого газойлей коксования декантойля – 0,140 % масс.

2. Определены граничные условия для получения низкосернистых судовых остаточных топлив (с содержанием серы до 0,50 % масс.) марок RMA 10, RMB 30 и RMD 80 по ГОСТ 32510-2013 с использованием в качестве сернистого компонента балансовой смеси легкого и тяжелого газойлей коксования гудрона и асфальта, а в качестве малосернистого – дистиллятных фракций при следующем соотношении компонентов:

- гидроочищенной прямогонной дизельной фракции: максимально возможное содержание балансовой смеси газойлей из гудрона составляет 50-51 % масс., а из асфальта – 40-43 % масс.; кинематическая вязкость при 50 °С и плотность при 15 °С составляют 3,763-4,177 мм<sup>2</sup>/с и 866,0-869,8 кг/м<sup>3</sup> (газойли из гудрона) и 4,297-4,623 мм<sup>2</sup>/с и 870,7-873,2 кг/м<sup>3</sup> (газойли из асфальта); расчетный индекс ароматизации ССАИ составляет 810-811; значения температуры потери текучести составляют от - 5 до - 8 °С (газойли из гудрона) и от - 2 до - 4 °С (газойли из асфальта); содержание осадка со старением - < 0,10 %;

- дизельной фракции гидрокрекинга: максимально возможное содержание балансовой смеси газойлей из гудрона составляет 50-51 % масс., а из асфальта – 40-43 % масс.; кинематическая вязкость при 50 °С и плотность при 15 °С составляют 2,527-2,746 мм<sup>2</sup>/с и 849,1-853,0 кг/м<sup>3</sup> (газойли из гудрона) и 3,641-3,722 мм<sup>2</sup>/с и 851,2-852,6 кг/м<sup>3</sup> (газойли из асфальта); расчетный индекс ароматизации ССАИ составляет 810-811; значения температуры потери текучести составляют от - 18 до - 21 °С; содержание осадка со старением - < 0,10 %;

- легкого газойля каталитического крекинга: максимально возможное содержание балансовой смеси газойлей из гудрона составляет 46-47 % масс., а из асфальта – 36-39 % масс.; кинематическая вязкость при 50 °С и плотность при 15 °С составляют 23,9-32,1 мм<sup>2</sup>/с и 919,0-922,4 кг/м<sup>3</sup> (из гудрона) и 25,8-46,8 мм<sup>2</sup>/с и 930,8-936,3 кг/м<sup>3</sup> (из асфальта); расчетный индекс ароматизации ССАИ составляет 810-812; значения температуры потери текучести составляют от - 8 до - 10 °С (из гудрона) и от - 2 до - 7 °С (из асфальта); содержание осадка - < 0,10 %.

3. Определены граничные условия для получения низкосернистых судовых остаточных топлив (с содержанием серы до 0,50 % масс.) марки RMB 30 по ГОСТ 32510-2013 с использованием в качестве малосернистого компонента балансовой смеси легкого и тяжелого газойлей коксования декантояля, а в качестве сернистого компонента следующие остатки:

- асфальт: максимально возможное содержание балансовой смеси газойлей из декантояля составляет 70 % масс.; кинематическая вязкость при 50 °С и плотность при 15 °С составляют 16,4 мм<sup>2</sup>/с и 952,3 кг/м<sup>3</sup>; расчетный индекс ароматизации ССАИ составляет 858; значения температуры потери текучести составляет от - 31 °С; содержание осадка со старением – 0,009 %;

- гудрон: максимально возможное содержание балансовой смеси газойлей из декантояля составляет 75 % масс.; кинематическая вязкость при 50 °С и плотность при 15 °С составляют 9,4 мм<sup>2</sup>/с и 948,4 кг/м<sup>3</sup>; расчетный индекс ароматизации ССАИ составляет 860; значения температуры потери текучести составляет от - 27 °С; содержание осадка со старением – 0,016 %;

- висбрекинг-остаток: максимально возможное содержание балансовой смеси газойлей из декантояля составляет 56 % масс.; кинематическая вязкость при 50 °С и плотность при 15 °С составляют 21,2 мм<sup>2</sup>/с и 946,2 кг/м<sup>3</sup>; расчетный индекс ароматизации ССАИ составляет 847; значения температуры потери текучести составляет от - 19 °С; содержание осадка – 0,045 %.

4. Разработанная технология получения нефтяного кокса и низкосернистых судовых остаточных топлив и на основе полученной балансовой смеси легкого и тяжелого газойлей коксования декантойля (1 вид сырья) обеспечивает выработку судового топлива марки RMB 30 путем компаундирования с асфальтом, с гудроном или с висбрекинг-остатком, и нефтяного кокса с содержанием серы до 0,1 % и баллом микроструктуры 5,3-5,6.

5. Разработанная технология получения нефтяного кокса и низкосернистых судовых остаточных топлив на основе полученной балансовой смеси легкого и тяжелого газойлей коксования гудрона (2 вид сырья) обеспечивает выработку судового топлива марок RMA 10, RMB 30, RMD 80 путем компаундирования с гидроочищенной прямогонной дизельной фракцией, с дизельной фракцией гидрокрекинга или с легким газойлем каталитического крекинга, и нефтяного кокса с содержанием серы до 1,6-1,8 % и баллом микроструктуры 2,7-2,8.

6. Разработанная технология получения нефтяного кокса и низкосернистых судовых остаточных топлив на основе полученной балансовой смеси легкого и тяжелого газойлей коксования асфальта (3 вид сырья) обеспечивает выработку судового топлива марок RMA 10, RMB 30, RMD 80 путем компаундирования с гидроочищенной прямогонной дизельной фракцией, с дизельной фракцией гидрокрекинга или с легким газойлем каталитического крекинга, и нефтяного кокса с содержанием серы до 1,7-1,8 % и баллом микроструктуры 2,5-2,6.

7. Разработана принципиальная поточная технологическая схема получения низкосернистых судовых остаточных топлив и нефтяного кокса различной структуры.

8. Установлено, что самые низкие затраты требуются на производство низкосернистого судового остаточного топлива, состоящего из 44 % висбрекинг-остатка и 56 % балансовой смеси легкого и тяжелого газойлей коксования декантойля, так как данный состав имеет высокое содержание остаточной фракции – висбрекинг-остатка. Самые высокие затраты из предложенных технологий требуются на производство низкосернистого судового остаточного топлива, состоящего из 60 % дизельной фракции гидрокрекинга и 40 % балансовой смеси легкого и тяжелого газойлей коксования асфальта, так как данный образец содержит большое количество среднестиллятного продукта процесса каталитической гидрогенизации.

9. Дополнительную прибыль можно получить за счет изменения технологических параметров процесса – повышение давления процесса коксования декантойля с 0,15 до 0,55 МПа, при котором увеличивается выход кокса игольчатой структуры на 5-10 %. Однако, при этом на столько же уменьшается выход суммы средних и тяжелых дистиллятов, что в свою очередь позволяет варьировать выпуск целевой продукции и количество получаемой чистой прибыли с учетом потребности рынка. Чистая прибыль от реализации 1 т кокса игольчатой структуры, по сравнению с рядовым коксом из гудрона и асфальта возрастает в десятки раз.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан способ описания стабильности низкосернистых судовых остаточных топлив и определения граничных условий содержания компонентов в компаундах на основе установления значений содержания серы, осадка после старения, плотности и вязкости малосернистых и сернистых дистиллятных и остаточных компонентов с помощью трехкомпонентной фазовой диаграммы.

2. Определены показатели качества полученных на лабораторной установке дистиллятов коксования и установлено влияние вида нефтяного сырья (гудрон, асфальт, декантойль) и параметров процесса (температуры и давления) на выход, групповой углеводородный состав и свойства получаемых дистиллятов и нефтяного кокса с использованием современных физико-химических методов анализа.

3. Установлено влияние избыточного давления от 0,15 до 0,55 МПа и конечной температуры коксования 480-512 °С 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 °С, которая отнесена к крупноволокнистой и мелкоигольчатой по ГОСТ 26132-84 и к поточной анизотропии доменов струнно-кругового характера, характеризующейся волокнистой структурой, нарушением целостности слоев и пористостью по классификации, разработанной Pysz R.W. и др. Соотношение средней высоты кристаллитов  $L_c$  к среднему диаметру гексагональных слоев  $L_a$  для коксов из гудрона составляет около 0,8, из асфальта – 1,2, а для из декантойля – от 2,0 до 2,4.

4. Показана возможность получения судовых остаточных топлив марок RMA 10, RMB 30 и RMD 80 по ГОСТ 32510-2013 на основе изучения влияния температуры и давления на физико-химические свойства дистиллятов коксования гудрона, асфальта и декантойля. При увеличении давления коксования от 0,15 до 0,55 МПа при конечной температуре 500-512 °С в балансовой смеси легкого и тяжелого газойлей коксования, содержащей серы 0,13-0,17 % масс., происходит уменьшение вязкости при 50 °С на 64,6 % и общего осадка после старения на 86,7 %.

5. Разработана комплексная технология получения низкосернистых судовых остаточных топлив методом косвенной гидрогенизации нефтяных остатков с использованием малосернистых дистиллятов коксования декантойля и сернистых дистиллятов коксования гудрона и асфальта, и нефтяных коксов мелковолокнистой микроструктуры и игольчатого кокса крупноволокнистой и мелкоигольчатой микроструктуры на основе установленных закономерностей влияния основных технологических параметров – температуры и избыточного давления процесса коксования и вида сырья на выход, показатели качества и углеводородный состав получаемых продуктов.

6. В результате технико-экономического расчета получения низкосернистых судовых остаточных топлив и нефтяного кокса различной структуры сделана оценка ожидаемой прибыли

при производстве низкосернистого судового остаточного топлива на базе полученных в результате экспериментов балансовых смесей средних и тяжелых дистиллятов коксования гудрона, асфальта, декантойля и нефтяного кокса, которая произведена посредством расчета затрат на производство аналогичных нефтепродуктов на одном из действующих НПЗ и составила 5 671,76-13 791,00 руб./т. Дополнительную прибыль можно получить за счет изменения технологических параметров процесса – повышения давления процесса коксования декантойля с 0,15 до 0,55 МПа, при котором увеличивается выход кокса игольчатой структуры на 5-10 %. Чистая прибыль от реализации 1 т кокса игольчатой структуры, по сравнению с рядовым коксом из гудрона и асфальта возрастает в десятки раз.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВО – висбрекинг-остаток

БЗК – бензин замедленного коксования

ЛГКК – легкий газойль каталитического крекинга

ЛГЗК – легкий газойль замедленного коксования

ТГЗК – тяжелый газойль замедленного коксования

г/о ПДФ – гидроочищенная прямогонная дизельная фракция

ДФГК – дизельная фракция гидрокрекинга

УВ газ – углеводородный газ

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ПДК – предельно допустимые концентрации

ppm – (от англ. parts per million) миллионная доля или  $10^{-4}$  %

wppm – (от англ. weight parts per million) миллионная доля массовая или  $10^{-4}$  % масс.

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод

УЗК – установка замедленного коксования

АВТ – установка атмосферно-вакуумная трубчатая

г/о ВГО – установка гидроочистки вакуумного газойля

КК – установка каталитического крекинга

ДА – установка деасфальтизации гудрона

ГК – установка гидрокрекинга вакуумного газойля

г/о ДТ – установка гидроочистки дизельного топлива

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахметов А.Ф. Глубокая переработка нефтяного сырья и физико-химические анализы продуктов всех стадий переработки нефти / А.Ф. Ахметов, О.А. Баулин, Ю.В. Красильникова, Е.В. Герасимова, К.Г. Валявин, В.П. Запорин; под ред. Г.Г. Валявин. Нижний Новгород: типография ИП Кузнецов Н.В., 2013. 287 с.
2. Валявин Г.Г. Перспективы развития процесса замедленного коксования в РФ и нетрадиционное направление использования нефтяного кокса / Г.Г. Валявин, В.П. Запорин, С.В. Сухов, Р.Г. Габбасов, В.С. Загайнов, М.И. Стуков // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2011. № 6. С. 22–24.
3. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Учебное пособие для вузов / С.А. Ахметов. СПб.: Недра, 2013. 544 с.
4. Kapustin N.O. Exploring the implications of Russian Energy Strategy project for oil refining sector / N.O. Kapustin, D.A. Grushevenko // Energy Policy. 2018. Vol. 117. P. 198–207.
5. Patent USA US 8,987,537 B1. Fuel compositions / D.F.Droubi, M.A.V. Boudreaux, C.T. Delaney-Kinsella, D.T.L. Shannon, L.S. Kraus, T.L. Brumfield, A. Bru, K. Steernberg, P. Tardif, S. Boudreaux. 2015.
6. Patent USA US 9920270 B2. Low sulfur marine bunker fuels and methods of making same / C.E. Robinson, S. Dawe, E. Karlsson, H. Grati. 2015.
7. Patent USA US 8999011 B2. Fuel compositions and methods for making same / D.L. Stern, S.R.D. Mauro, A. Roccaro, P.W. Bessonette. 2013.
8. Patent USA US 2016/0122666 A1. Process for the production of fuels of heavy fuel type from a heavy hydrocarbon-containing feedstock using a separation between the hydrotreatment stage and the hydrocracking stage / W. Weiss, I. Merdrignac. 2016.
9. Рудко В.А. Получение судовых маловязких топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами / В.А. Рудко, А.А. Шайдулина // Сборник тезисов участников форума «Наука будущего – наука молодых». Севастополь: ООО «Инконсалт К», 2015. Т. 2. С. 429–432.
10. Рудко В.А. Исследование и получение судовых маловязких топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами / В.А. Рудко // Двадцатая Санкт-Петербургская Ассамблея молодых учёных и специалистов: сб. тезисов. СПб.: Изд-во СПбГУПТД, 2015. С. 180.
11. Кондрашева Н.К. Получение судовых высоковязких топлив с депрессорными присадками / Н.К. Кондрашева, А.А. Шайдулина, В.А. Рудко, Р.Р. Коноплин // Нефтегазопереработка-2016: Материалы международной научно-практической конференции. Уфа: Из-во. ГУП ИНХП РБ, 2016. С. 49–50.
12. Кондрашева Н.К. Влияние микроэлементного состава на качество судовых топлив / Н.К. Кондрашева, В.А. Рудко, Д.О. Кондрашев, А.А. Шайдулина // Нефтегазопереработка-2016: Материалы международной научно-практической конференции. Уфа: Из-во ГУП ИНХП РБ, 2016. С. 48–49.
13. Rudko V.A. Effect of trace elements on the quality of petroleum products thermodestructive processes / V.A. Rudko, I.L. Olejnik, N.K. Kondrasheva // Scientific Reports on Resource Issues 2016. Vol. 1. Freiberg: TU Bergakademie Freiberg, 2016. P. 278–282.
14. Олейник И.Л. Влияние состава сырья процесса замедленного коксования на качество получаемых жидких и твердых продуктов / И.Л. Олейник, В.А. Рудко, Н.К. Кондрашева // Научно-технические технологии функциональных материалов: тезисы докладов III международной научно-технической конференции. СПб.: Из-во. СПбГИКиТ, 2016. P. 71–72.

15. Рудко В.А. Влияние углеводородного и микроэлементного состава продуктов термодеструктивной переработки на качество получаемых судовых топлив / В.А. Рудко, И.Л. Олейник, Н.К. Кондрашева // Научные технологии функциональных материалов: тезисы докладов III международной научно-технической конференции. СПб.: Из-во. СПбГИКиТ, 2016. С. 58–59.
16. Kondrasheva N.K. Influence of the composition and species of raw material on the quality of distillates and petroleum coke in the process of delayed coking / N.K. Kondrasheva, V.A. Rudko, D.O. Kondrashev // Научные технологии функциональных материалов: Тезисы докладов IV Международной научно-технической конференции. СПб.: Из-во. СПбГИКиТ, 2017. С. 52–53.
17. Кондрашева Н.К. Разработка технологии получения судовых топлив / Н.К. Кондрашева, В.А. Рудко, Д.О. Кондрашев // Научные технологии функциональных материалов: тезисы докладов V Международной научно-технической конференции. СПб.: Из-во. СПбГИКиТ, 2018. С. 41–42.
18. Рудко В.А. Разработка учебно-научного комплекса по коксованию углеводородного и углеродсодержащего сырья / В.А. Рудко, Н.К. Кондрашева // Научные технологии функциональных материалов: тезисы докладов V Международной научно-технической конференции. СПб.: Из-во. СПбГИКиТ, 2018. Р. 79–80.
19. Рудко В.А. Разработка экспериментальной установки коксования углеводородного и углеродсодержащего сырья / В.А. Рудко, Н.К. Кондрашева, Р.Р. Габдулхаков // Неделя науки-2018 Сборник тезисов VIII научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. СПб.: Из-во. СПбГТИ (ТУ), 2018. С. 348.
20. Srivastava S.P. Fuels and fuel-additives / S.P. Srivastava, J. Hancsó. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2014. 364 p.
21. Кондрашева Н.К. Распределение неорганических микроэлементов по фракциям в процессах первичной и термодеструктивной переработки нефтяного сырья / Н.К. Кондрашева, В.А. Рудко, И.Л. Олейник // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2017. № 2. С. 3–8.
22. Митусова Т.Н. Новый российский стандарт на судовые топлива / Т.Н. Митусова, В.В. Булатников, М.В. Бобкова, Е.И. Ширякина // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2011. № 4. С. 31–33.
23. Поконова Ю.В. Тяжелые нефтяные топлива / Ю.В. Поконова. СПб.: Марина, 2012. 140 с.
24. Zamiatina N. Comparative Overview of Marine Fuel Quality on Diesel Engine Operation / N. Zamiatina // Procedia Engineering. 2016. Vol. 134. P. 157–164.
25. Пеленицына О.А. Разработка оптимальных рецептов судовых маловязких и остаточных топлив на основе товарных нефтепродуктов / О.А. Пеленицына, Н.А. Литвиненко, А.А. Гайле // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2018. № 45 (71). С. 30–36.
26. Corbett J.J. Emissions from Ships / J.J. Corbett // Science. 1997. Vol. 278, № 5339. P. 823–824.
27. Приложение VI к конвенции МАРПОЛ-73/78. Правила предотвращения загрязнения атмосферы с судов. СПб.: АО «ЦНИИМФ», 2017. 92 с.
28. Биктимирова Т.Г. Тонкая структура нефтяных коксов / Т.Г. Биктимирова, М.М. Ахметов. Уфа: Из-во. ГУП ИНХП РБ, 2010. 112 с.
29. Pysz R.W. Terminology for the structural evaluation of coke via scanning electron microscopy / R.W. Pysz, S.L. Hoff, E.A. Heintz // Carbon N. Y. 1989. Vol. 27, № 6. P. 935–944.
30. 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.

31. Kapustin V.M. Physicochemical aspects of petroleum coke formation (review) / V.M. Kapustin, V.F. Glagoleva // *Petroleum Chemistry*. 2016. Vol. 56, № 1. P. 1-9.
32. Валявин Г.Г. Процесс замедленного коксования и производство нефтяных коксов, специализированных по применению / Г.Г. Валявин, В.П. Запорин, Р.Г. Габбасов, Т.И. Калиммулин // *Территория нефтегаз*. 2011. № 8. С. 44–49.
33. Halim H.P. Preparation of needle coke from petroleum by-products / H.P. Halim, J.S. Im, C.W. Lee // *Carbon letters*. 2013. Vol. 14, № 3. P. 152–161.
34. Сюняев З.И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса / З.И. Сюняев. М.: Химия, 1973. 296 с.
35. Сюняев З.И. Нефтяной углерод / З.И. Сюняев. М.: Химия, 1980. 272 с.
36. Хайрудинов И.Р. Пути увеличения производства малосернистого кокса из остатков западно-сибирских нефтей на примере ОАО «Газпромнефть Омский НПЗ» / И.Р. Хайрудинов, А.А. Тихонов, С.А. Мустафина, Э.Г. Теляшев // *Башкирский Химический Журнал*. 2009. Т. 16, № 4. С. 139–144.
37. Андропов М.О. Исследование термоллиза Сибирского усредненного мазута марки М-40 / М.О. Андропов, В.В. Жук, А.Н. Третьяков, Р.А. Чуркин, В.А. Яновский // *Вестник Томского государственного университета*. 2014. № 382. С. 225–229.
38. Карабасова Н.А. Зависимость количества нефтяного кокса от характеристики разведанного углеводородного сырья / Н.А. Карабасова, Г.А. Оразова, И.Р. Хайрудинов // *Геология, география и глобальная энергия*. 2010. № 4. С. 67–72.
39. Kharitonova E.Y. Carbonization of heavy residues of different origin / E.Y. Kharitonova, A.R. Karaev, V.Z. Mordkovich, I.A. Maslov, A.A. Kamenev, E.B. Mitberg, I.E. Kuzora, A.I. Elshin // *Petroleum Chemistry*. 2007. Vol. 47, № 4. P. 288–298.
40. Terentyeva V.B. Increasing yield of distillate fractions during coking of petroleum residues / V.B. Terentyeva, A.I. Nikolaev, B.V. Peshnev // *Fine Chemical Technologies*. 2019. Vol. 14, № 1. P. 75–81.
41. Грайворонский И.С. Улучшение качества нефтяного кокса / И.С. Грайворонский, А.П. Кинзуль, Ф.А. Бурюкин, Д.А. Мельчаков, В.П. Твердохлебов, М.А. Степанова, С.С. Косицина // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. 2013. № 10. С. 13–17.
42. Прошкина С.Е. Комплексное исследование жидких продуктов коксования тяжелых нефтяных остатков ОАО «АНПЗ ВНК» / С.Е. Прошкина, С.С. Косицина, И.С. Грайворонский, Ф.А. Бурюкин // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия*. 2014. Т. 1, № 7. С. 112–121.
43. Кемалов Р.А. Влияние состава высоковязких нефтей на процессы их коксования / Р.А. Кемалов, А.Ф. Кемалов, А.З. Тухватуллина, Т.Н. Юсупова // *Экспозиция Нефть Газ*. 2012. Т. 25, № 7. С. 22–26.
44. Ibrahim H.A.-H. The effect of thermal treatment on the true density of syrian green delayed petroleum coke // *Arabian Journal for Science and Engineering*. 2005. Vol. 30, № 2 B. P. 153–161.
45. Legin-Kolar M. Petroleum coke structure: Influence of feedstock composition / M. Legin-Kolar, D. Ugarković // *Carbon N. Y.* 1993. Vol. 31, № 2. P. 383–390.
46. Heintz E.A. Effect of calcination rate on petroleum coke properties / E.A. Heintz // *Carbon N. Y.* 1995. Vol. 33, № 6. P. 817–820.
47. Heintz E.A. The characterization of petroleum coke / E.A. Heintz // *Carbon N. Y.* 1996. Vol. 34, № 6. P. 699–709.
48. Mochida I. Formation scheme of needle coke from FCC-decant oil / I. Mochida, T. Oyama, Y. Korai // *Carbon N. Y.* 1988. Vol. 26, № 1. P. 49–55.

49. Ахметов А.Ф. Деметаллизация Тяжелых Нефтяных Остатков – Основная Проблема Глубокой Переработки Нефти / А.Ф. Ахметов, Ю.В. Красильникова // Башкирский Химический Журнал. 2011. Т. 18, № 2. С. 93–98.
50. Ахметов М.М. Закономерности перехода серы из смесей нефтей Западно-Казахстанского региона в сырье установки коксования и в нефтяные коксы / М.М. Ахметов, Ф.Б. Кайрлиева, А.С. Буканова, Э.Г. Теляшев, Н.Н. Карпинская // Башкирский Химический Журнал. 2009. Т. 16, № 2. С. 119–122.
51. Хаджиев С.Н. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки / С.Н. Хаджиев, М.Я. Шпирт. М.: Наука, 2012. 222 с.
52. Походенко Н.Т. Получение и обработка нефтяного кокса / Н.Т. Походенко, Б.И. Брондз. М.: Химия, 1986. 311 с.
53. Lee J.M. Characterization of green and calcined coke properties used for aluminum anode-grade carbon / J.M. Lee, J.J. Baker, J.G. Rolle, R. Llerena // 217th ACS National Meeting, Dallas, Preprints of Symposia, Division of Fuel Chemistry. 1998. Vol. 43, № 2. P. 271–277.
54. Твердохлебов В.П. Нефтяной кокс для алюминиевой промышленности . Технология и свойства / В.П. Твердохлебов, С.А. Хаменко, Ф.А. Бурюкин, И.В. Павлов, С.Е. Прошкин // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2010. Т. 3, № 4. С. 369–386.
55. Колодяжный А.В. Определение микроэлементного состава нефтей и нефтепродуктов . Состояние и проблемы (Обзор) / А.В. Колодяжный, Т.Н. Ковальчук, Ю.В. Коровин, В.П. Антонович // Методы и объекты химического анализа. 2006. Т. 1, № 2. С. 90–104.
56. Langmyhr F.J. Direct atomic absorption spectrometric determination of copper, nickel and vanadium in coal and petroleum coke / F.J. Langmyhr, U. Aadalen // Analytica Chimica Acta. 1980. Vol. 115, № С. P. 365–368.
57. Alvarez M. Radioisotope X-ray fluorescence analysis of vanadium in petroleum coke samples / M. Alvarez, J. Alvarado, A.R. Cristiano, L.M. Marcó, M.M. Pérez // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters. 1990. Vol. 144, № 5. P. 327–334.
58. Zhang J. Determination of Silicon, Iron, and Vanadium in Petroleum Coke by Microwave Digestion-Microwave Plasma Torch Atomic Emission Spectrometry / J. Zhang, L. Li, J. Zhang, Q. Zhang, Y. Yang, Q. Jin // Petroleum Science and Technology. 2007. Vol. 25, № 4. P. 443–451.
59. Mello P.D.A. Determination of Sulfur in Petroleum Coke Combining Closed Vessel Microwave-Induced Combustion and Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry / P.D.A. Mello, C.K. Giesbrecht, M.S. Alencar, E.M. Moreira, J.N.G. Paniz, V.L. Dressler, É.M.D.M. Flores // Analytical Letters. 2008. Vol. 41, № 9. P. 1623–1632.
60. Bizzi C.A. Solid sampling coupled to flame furnace atomic absorption spectrometry for Mn and Ni determination in petroleum coke / C.A. Bizzi, J.N.G. Paniz, L.F. Rodrigues, V.L. Dressler, É.M.D.M. Flores // Microchemical Journal. 2010. Vol. 96, № 1. P. 64–70.
61. Gazulla M.F. Methodology for the determination of minor and trace elements in petroleum cokes by wavelength-dispersive X-ray fluorescence (WD-XRF) / M.F. Gazulla, M. Rodrigo, S. Vicente, M. Orduña // X-Ray Spectrometry. 2010. Vol. 39, № 5. P. 321–327.
62. Siskin M. Asphaltene Molecular Structure and Chemical Influences on the Morphology of Coke Produced in Delayed Coking / M. Siskin, S.R. Kelemen, C.P. Eppig, L.D. Brown, M. Afeworki // Energy & Fuels. 2006. Vol. 20, № 3. P. 1227–1234.
63. Siskin M. Chemical Approach to Control Morphology of Coke Produced in Delayed Coking / M. Siskin, S.R. Kelemen, M.L. Gorbaty, D.T. Ferrughelli, L.D. Brown, C.P. Eppig, R.J. Kennedy // Energy & Fuels. 2006. Vol. 20, № 5. P. 2117–2124.

64. Gül Ö. Characterization of Cokes from Delayed Co-Coking of Decant Oil, Coal, Resid, and Cracking Catalyst / Ö. Gül, G. Mitchell, R. Etter, J. Miller, C.E. Burgess Clifford // *Energy & Fuels*. 2015. Vol. 29, № 1. P. 21–34.
65. Guo A. Investigation on shot-coke-forming propensity and controlling of coke morphology during heavy oil coking / A. Guo, X. Lin, D. Liu, X. Zhang, Z. Wang // *Fuel Processing Technology*. 2012. Vol. 104. P. 332–342.
66. Marsh H., Calvert C., Bacha J. Structure and formation of shot coke - a microscopy study / H. Marsh, C. Calvert, J. Bacha // *Journal of Materials Science*. 1985. Vol. 20, № 1. P. 289–302.
67. Markovic V. Microscopic techniques to examine structure in anisotropic cokes / V. Markovic, H. Marsh // *Journal of Microscopy*. 1983. Vol. 132, № 3. P. 345–352.
68. Forrest M.A. Structure in carbon/carbon fibre composites as studied by microscopy and etching with chromic acid / M.A. Forrest, H. Marsh // *Journal of Materials Science*. 1983. Vol. 18, № 4. P. 973–977.
69. Bazhin V.Y. Structural modification of petroleum needle coke by adding lithium on calcining / V.Y. Bazhin // *Coke and Chemistry*. 2015. Vol. 58, № 4. P. 138–142.
70. Романков П.Г. Методы расчета процессов и аппаратов химической технологии / П.Г. Романков, В.Ф. Фролов, О.М. Флисюк, М.И. Курочкина. СПб.: Химия, 1993. 496 с.
71. Kondrasheva N.K. Effect of Delayed Coking Pressure on the Yield and Quality of Middle and Heavy Distillates Used as Components of Environmentally Friendly Marine Fuels / N.K. Kondrasheva, V.A. Rudko, D.O. Kondrashev, R.R. Gabdulkhakov, I.O. Derkunsii, R.R. Konoplin // *Energy & Fuels*. 2019. Vol. 33, № 1. P. 636–644.
72. 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.
73. Кондрашева Н.К. Проблема и перспектива переработки газов коксования тяжелого нефтяного сырья / Н.К. Кондрашева, В.А. Рудко // *Газовая промышленность*. 2017. Т. 759, № 10. С. 28–31.
74. Kondrasheva N.K. Application of a Ternary Phase Diagram To Describe the Stability of Residual Marine Fuel / N.K. Kondrasheva, V.A. Rudko, D.O. Kondrashev, V.S. Shakleina, K.I. Smyshlyaeva, R.R. Konoplin, A.A. Shaidulina, A.S. Ivkin, I.O. Derkunsii, O.A. Dubovikov // *Energy & Fuels*. 2019. Vol. 33, № 5. P. 4671–4675.
75. Gibbs J.W. The Scientific Papers of J. Willard Gibbs / J.W. Gibbs // *Nature*. 1907. Vol. 75, № 1946. P. 361–362.
76. Kurnakov N.S. Introduction to Physicochemical Analysis / N.S. Kurnakov // *Izv. Akad. Nauk SSSR*. 1940.
77. Липин А.Б. Фазовые диаграммы: учебное пособие / А.Б. Липин, В.А. Липин. СПб: СПбГТУРП, 2015. 106 с.
78. Murzakov R.M. Influence of petroleum resins on colloidal stability of asphaltene-containing disperse systems / R.M. Murzakov, S.A. Sabanekov, Z.I. Syunyaev // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 1980. Vol. 16, № 10. P. 674–677.
79. Kondrasheva N.K. Influence of Pressure in the Coking of Heavy Oil Tar and Asphalt on the Coke Properties and Structure / N.K. Kondrasheva, V.A. Rudko, M.Y. Nazarenko // *Coke and Chemistry*. 2018. Vol. 61, № 12. P. 483–488.
80. Kondrasheva N.K. Influence of Parameters of Delayed Coking Process and Subsequent Calculation on the Properties and Morphology of Petroleum Needle Coke from Decant Oil Mixture of West Siberian Oil [Электронный ресурс] / N.K. Kondrasheva, V.A. Rudko, M.Y. Nazarenko, V.G. Povarov,

- I.O. Derkunsii, R.R. Konoplin, R.R. Gabdulkhakov // *Energy & Fuels*. 2019. P. 1-7. – Режим доступа: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.9b01439>
81. Kondrasheva N.K. Determination of sulfur and trace elements in petroleum coke by X-ray fluorescent spectrometry / N.K. Kondrasheva, V.A. Rudko, V.G. Povarov // *Coke and Chemistry*. 2017. Vol. 60, № 6. P. 247–253.
82. Bragg W.L. The Structure of Some Crystals as Indicated by Their Diffraction of X-rays / W.L. Bragg // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1913. Vol. 89, № 610. P. 248–277.
83. Wulff G. Über die Kristallröntgenogramme / G. Wulff // *Physikalische Zeitschrift*. 1913. Vol. 14. P. 217–220.
84. Scherrer P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen / P. Scherrer // *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1912. P. 387–409.
85. Feret F.R. Determination of the crystallinity of calcined and graphitic cokes by X-ray diffraction / F.R. Feret // *The Analyst*. 1998. Vol. 123, № 4. P. 595–600.
86. Popova A.N. Crystallographic analysis of graphite by X-Ray diffraction / A.N. Popova // *Coke and Chemistry*. 2017. Vol. 60, № 9. P. 361–365.
87. Popova A.N. Study of coke microstructure by combination of XRD analysis and SEM / A.N. Popova, S.A. Sozinov // *Butlerov Communications*. 2018. Vol. 56, № 11. P. 82–89.
88. Коган А.С. Метод моментов в рентгенографии / А.С. Коган, А.П. Уникель // *Заводская лаборатория*. 1980. Т. 46, № 5. С. 406–414.
89. Патент 2601744 РФ Комбинированный способ получения судовых высоковязких топлив и нефтяного кокса / Н.К. Кондрашева, В.А. Рудко, Д.О. Кондрашев, А.А. Шайдулина. - № 2015148436/04 Заяв. 10.11.2015; Оpubл. 10.11.2016 Бюл. № 31.
90. Кондрашева Н.К. Разработка судовых топлив с улучшенными экологическими свойствами на базе вторичных процессов нефтепереработки / Н.К. Кондрашева, В.А. Рудко, К.И. Смышляева, В.С. Шаклеина, Р.Р. Коноплин, И.О. Деркунский, О.А. Дубовиков // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. 2019. № 48 (74). С. 101–106.
91. Kondrasheva N.K. Effect of Hydrocarbon Composition on Quality and Operating Characteristics of Middle Distillate Fractions and Low-Viscosity Marine Fuels / N.K. Kondrasheva, D.O. Kondrashev, V.A. Rudko, A.A. Shaidulina // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2017. Vol. 53, № 2. P. 163–172.