

*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**

**Специальность 05.17.07 – Химическая технология топлива  
и высокоэнергетических веществ**

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

**Санкт-Петербург – 2019**

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»

**Научный руководитель:**

доктор технических наук, профессор

*Кондрашева Наталья Константиновна*

**Официальные оппоненты:**

*Теляшев Эльшад Гумерович*

доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», заведующий кафедрой газохимии и моделирования химико-технологических процессов;

*Гайле Александр Александрович*

доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», профессор кафедры технологии нефтехимических и углехимических производств.

Ведущая организация – федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», г. Москва.

Защита диссертации состоится 6 ноября 2019 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета ГУ 212.224.15 Горного университета по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я линия, д.2, ауд. № 1171а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на сайте [www.spmi.ru](http://www.spmi.ru).

Автореферат разослан 6 сентября 2019 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ  
диссертационного совета



САЛТЫКОВА  
Светлана Николаевна

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**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 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 процессы. В качестве наиболее востребованного выступает процесс замедленного коксования, который позволяет повысить глубину переработки нефтеперерабатывающего завода вплоть до 90-98 %. Суммарная загрузка установок замедленного коксования по сырью в России к 2020 году составит 13,6 млн тонн, что более чем в два раза превосходит мощности в 2012 году.

Замедленное коксование – процесс переработки тяжелого нефтяного сырья и высокоароматизированных дистиллятов, осуществляемый на нефтеперерабатывающем производстве, представляющий собой «замедленный» термолиз, целевым назначением которого может быть как производство нефтяного кокса, так и дистиллятов. Последние два продукта широко используются в качестве компонентов 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 2020 года содержание серы для судового топлива, используемого во всех акваториях мирового океана, не должно превышать 0,5 % масс. Низкосернистое судовое остаточное топливо возможно получать по двум основным моделям – при помощи прямого и косвенного гидрооблагораживания. Под прямым понимается непосредственный процесс гидродесульфуризации 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 РФ 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.), ExxonMobile (Robinson С.Е. и др. и Stern D.L. и др.), IFP Energies Nouvelles (Weiss W. и Merdrignas I.) и др., которые с 2013 года по настоящее время разрабатывают технологии получения этих топлив с содержанием серы до 0,5 %. 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 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 других исследователей.

**Цель работы** заключается в разработке комплексной технологии получения стабильных низкосернистых судовых остаточных топлив косвенной гидрогенизацией с использованием малосернистых дистиллятов коксования декантояля 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 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 декантояля;

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 декантояля, 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 декантояля;

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 декантояля.

### 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 декантояля уменьшается. С повышением температуры коксования декантояля 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 декантояля от 2,0 до 2,4.

2. Показано, что с увеличением давления коксования декантояля 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 декантояля 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». Используются физико-химические методы анализа

жидкофазных и твердофазных объектов исследования: хромато-масс-спектрометрия, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, рентгенофазовая дифрактометрия. Разработан ряд методик для исследовательских испытаний, в том числе: метод коксования на лабораторной установке Санкт-Петербургского горного университета; метод описания стабильности низкосернистых судовых остаточных топлив.

**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 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. Автор принимал непосредственное участие в каждом эксперименте по коксованию нефтяного сырья, в прокаливании нефтяных коксов, изучении состава и структуры кокса, определении индивидуального и группового углеводородного состава дистиллятов коксования декантойля методом хромато-масс-спектрометрии, разработке метода описания 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 декантоля и сернистых дистиллятов коксования гудрона и асфальта.

**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» (г. Севастополь, 2015 г.); Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2016» (г. Уфа, 2016 г.); 11 Freiberg – St. Petersburger Kolloquium junger Wissenschaftler (TU Bergakademie Freiberg, г. Фрайберг, Германия, 2016 г.); III и V Международной научно-технической конференции «Наукоемкие технологии функциональных материалов» (г. Санкт-Петербург, 2016 и 2018 гг.); 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.).

#### **Публикации.**

По теме работы опубликовано 18 печатных трудов, в том числе в 10 работах в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, в том числе в 6 работах в изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science. Получен 1 патент на изобретение.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Содержит 149 страниц машинописного текста, 29 рисунков, 71 таблицу и список литературы из 91 наименования.

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. Владимиру Глебовичу Поварову, к.т.н. Д.О. Кондрашеву, к.т.н. М.Ю. Назаренко, И.О. Деркунскому, Р.Р. Коноплину, К.И. Смышляевой, Р.Р. Габдулхакову, А.А. Шайдулиной, В.С. Шаклеиной, А.С. Ивкину, Р.Е. Луконину за совместную научно-исследовательскую работу.

#### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационного исследования, поставлены цель и задачи работы, отражены ее научная новизна и практическая значимость.

**В первой главе** представлен анализ научно-технической и патентной литературы по проблеме, изучаемой в данной диссертационной работе. Показаны экологические требования, обосновывающие сокращения содержания серы в судовом топливе, как дистиллятном, так и остаточном, в открытом море – до 0,5 % масс. к 1 января 2020 года. Представлены сведения по существующим технологиям получения низкосернистых судовых остаточных топлив. Рассмотрены процесс замедленного коксования нефтяного сырья с получением углеродных материалов и дистиллятных продуктов и исследования по влиянию параметров процесса замедленного коксования и последующей прокалики нефтяного кокса на выход и качество получаемых продуктов. Проведен анализ методов оценки состава и структуры нефтяных коксов из различных видов углеводородного сырья, в том числе рентгенофлуоресцентный анализ для определения содержания серы и микроэлементного состава, и методы оценки его морфологии.

**Во второй главе** рассмотрены объекты экспериментальных исследований: 1) сырье для лабораторного коксования, полученное на промышленных установках НПЗ (гудрон, асфальт, декантоиль); 2) дистиллятные и остаточные фракции, полученные на промышленных установках НПЗ, и используемые в качестве компонентов судовых топлив (гидроочищенная прямогонная дизельная фракция (г/о ПДФ), дизельная фракция гидрокрекинга (ДФГК), легкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК), висбрекинг-остаток(ВО)); 3) нефтяной кокс и дистиллятные продукты (бензиновая фракция, легкий и тяжелый газойли (ЛГЗК и ТГЗК)), полученные на лабораторной установке коксования. Приведено описание разработанной лабораторной установки, моделирующей процесс коксования и используемой для выполнения работы (рисунок 1). Прокалику полученного нефтяного кокса проводили в муфельной печи при температуре 1100 °С в инертной среде азота.

Рассмотрены методы определения физико-химических показателей качества и состава сырья, дистиллятов коксования, компонентов и образцов судовых топлив, метод определения группового и индивидуального углеводородного состава на газовом хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010 SE Shimadzu. Представлен метод описания стабильности судовых остаточных топлив с использованием трехкомпонентной фазовой диаграммы. Данный метод позволяет определить граничные содержания каждого из компонентов в смеси и установить «области стабильности» в готовых смесях с учетом требований к судовому остаточному топливу. Стабильность оценивается по показателю общего осадка. Трехкомпонентная фазовая диаграмма как способ графического описания составов и относительных количеств фаз приведена на рисунке 2.а. Составы,

отвечающие требованиям ГОСТ 32510-2013, были разделены на две области ( $S_{DMA}$  и  $S_{DMB}$ ), соответствующие маркам RMA и RMB (рисунок 2.б).

Рассмотрены физико-химические методы анализа показателей качества нефтяного кокса. Анализ 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 декантояля в ходе опытов (1Д-7Д и 1ДП-7ДП). Оценка микроструктуры проведена по ГОСТ 26132–84 на микровизоре  $\mu$ Vizo-MET-221.

Рассмотрено определение количественного содержания серы и микроэлементов в нефтяном коксе методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с использованием последовательного волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра XRF-1800 Shimadzu и метода добавок. Описан микроструктурный анализ морфологии нефтяного кокса из декантояля методом сканирующей электронной микроскопии на Tescan Vega 3 LMN. Приведено описание метода рентгеноструктурного анализа нефтяного кокса с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-7000 Shimadzu. Для подробной оценки тонкой структуры нефтяных коксов в данной работе были использованы межплоскостные расстояния 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  $L_a$ ).

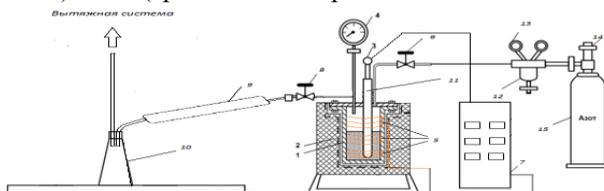


Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема лабораторной установки коксования: 1 – реактор; 2 – теплоизоляция; 3 – термопары слоя; 4 – манометр реактора; 5 – нагревательные зоны; 6 – игольчатый вентиль опрессовки; 7 – блок управления; 8 – игольчатый вентиль реактора; 9 – водяной теплообменник; 10 – приемник дистиллята; 11 – карман термопар; 12 – редуктор азота; 13 и 14 – манометр и вентиль опрессовки; 15 – баллон с азотом

**В третьей главе** приведены результаты анализа показателей качества, углеводородного и микроэлементного составов сырья (гудрона, асфальта и декантояля) процесса коксования, выполненного на лабораторной установке, и результаты влияния видов сырья и параметров процесса на выход и показатели качества дистиллятов. Параметры коксования приведены в таблице 1, а материальный баланс – в таблице 2.

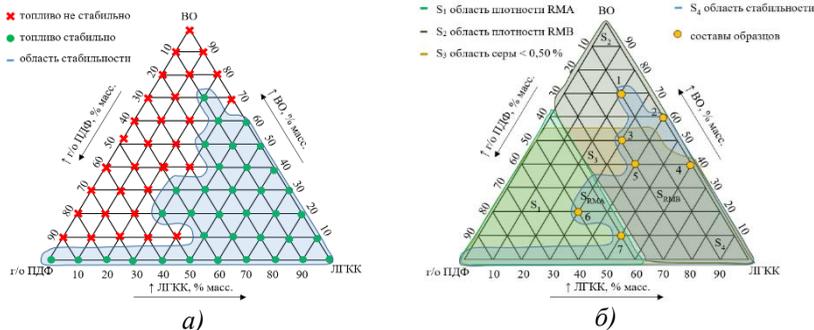


Рисунок 2 – Трехкомпонентная фазовая диаграмма стабильности судового остаточного топлива ВО – г/о ПДФ – ЛГКК: а) только с областью стабильности; б) с областями стабильности, плотностей и содержания серы

Таблица 1 – Параметры технологического режима коксования

Шифр опыта	Сырье	Давление, МПа (изб.)	Температура коксового слоя (кон. темп. процесса), °С	Время нагр. до конеч. темп., мин.	Ср. скор. нагрева коксового слоя, °С/мин.	Время выдержки при конечной темп., мин.
1Г	гудрон	0,15	500	255	1,96	0
2Г		0,25	500	230	2,17	0
3Г		0,35	500	250	2,00	0
1А	асфальт	0,15	500	235	2,13	0
2А		0,25	500	215	2,33	0
3А		0,35	500	250	2,00	0
1Д	декантойль	0,35	480-488	285	1,68	60
2Д		0,35	490-500	250	1,92	90
3Д		0,35	500-510	325	1,54	60
4Д		0,15	500-503	360	1,39	65
5Д		0,25	500-510	295	1,69	65
6Д		0,45	500-506	250	1,88	90
7Д		0,55	503-512	255	1,97	45

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 декантойля. Проведен сравнительный анализ углеводородного состава и показателей качества углеводородных газов и дистиллятов коксования гудрона, асфальта и декантойля (рисунок 3).

Таблица 2 – Материальный баланс коксования сырья на лабораторной установке

Шифр опыта	Взято Сырье	Получено, % масс.				
		УВ 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	Декантоиль 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

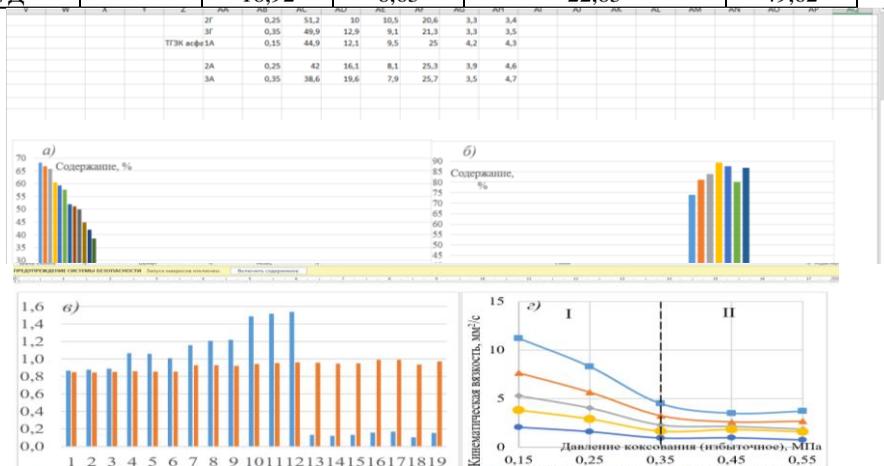


Рисунок 3 – Влияние режима коксования на групповой углеводородный состав и свойства дистиллятов. ЛГЗК: 1 – 1Г, 2 – 2Г, 3 – 3Г, 4 – 1А, 5 – 2А, 6 – 3А; ТГЗК: 7 – 1Г, 8 – 2Г, 9 – 3Г, 10 – 1А, 11 – 2А, 12 – 3А; ЛГЗК и ТГЗК: 13 – 1Д; 14 – 2Д; 15 – 3Д; 16 – 4Д; 17 – 5Д; 18 – 6Д; 19 – 7Д;  
 а) углеводородный состав ЛГЗК и ТГЗК из гудрона и асфальта; б) углеводородный состав балансовой смеси ЛГЗК и ТГЗК из декантоиля; в) плотность и содержание серы ЛГЗК и ТГЗК; г) кинематическую вязкость балансовой смеси ЛГЗК и ТГЗК из декантоиля

**В четвертой главе** рассматривается влияние давления процесса замедленного коксования различных видов нефтяного сырья и последующей прокалики нефтяного кокса на его физико-химические свойства. Результаты определения физико-химических свойств и структуры, полученных образцов кокса из гудрона и асфальта приведены в таблице 3. Свойства и микроструктура сырых и прокаленных при 1100 °С образцов коксов из декантояля приведены в таблице 4.

Микроструктуру полученных нефтяных коксов в данной работе оценивали методом рентгеновской дифрактографии, а критериями оценки выступали межплоскостные расстояния и размеры кристаллитов. На рисунке 4 на примере дифрактограмм сырого и прокаленного кокса из декантояля опытов виден переход от неупорядоченной структуры сырого кокса к кристаллической структуре после прокалики.

Таблица 3 – Свойства и структура нефтяных коксов из гудрона и асфальта

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
Дейст. плот., г/см <sup>3</sup>	1,53	1,40	1,59	1,61	1,59	1,73
Каж. плотн., г/см <sup>3</sup>	0,83	0,71	0,88	0,75	0,84	0,83
Общ. порист., %	45,0	49,0	44,0	53,0	47,0	52,0
Балл микростр.	2,7	2,7	2,8	2,5	2,6	2,6
d <sub>002</sub> , Å	3,4425	3,4876	3,5065	3,4609	3,4609	3,4609
d <sub>100</sub> , Å	2,0971	2,1168	2,0815	2,1320	2,1359	2,1121
L <sub>c</sub> , Å	15,3409	15,9522	19,9036	21,9146	22,2872	22,0374
L <sub>a</sub> , Å	19,0447	19,1946	19,4260	15,3188	13,3733	19,6594

С повышением избыточного давления коксования от 0,15 до 0,55 МПа при конечной температуре процесса 500-510 °С межплоскостное расстояние d<sub>002</sub> (определяющее среднюю высоту кристаллитов) как для сырых, так и для прокаленных при 1100 °С нефтяных коксов из декантояля уменьшается. С повышением температуры коксования декантояля от 480-488 до 500-510 °С при избыточном давлении 0,35 МПа межплоскостное расстояние d<sub>002</sub> возрастает как для сырых, так и для прокаленных нефтяных коксов, а межплоскостное расстояние d<sub>100</sub> (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 декантояля от 2,0 до 2,4. Метод сканирующей электронной микроскопии был использован для подтверждения полученных результатов по сформированности структуры игольчатого на Tescan Vega 3 LMN (рисунок 5).

Таблица 4 – Свойства и структура сырых и прокаленных нефтяных коксов из декантояля

Показатель	3Д	3ДП	4Д	4ДП	5Д	5ДП	6Д	6ДП	7Д	7ДП
Влаж., %	0,30	0,28	0,23	0,14	0,32	0,32	0,28	0,33	0,39	0,29
Выход лет., %	5,90	1,87	7,05	2,75	3,92	2,81	4,43	1,07	4,69	1,06
Действ. плотн., г/см <sup>3</sup>	1,60	2,15	1,25	2,05	1,43	1,94	1,46	1,80	1,22	2,12
Балл микр.	2,2	5,4	3,0	5,3	3,3	5,6	3,3	5,4	3,3	5,5
$d_{002}, \text{Å}$ (с./пр.)	3,4583 / 3,5202		3,4609 / 3,5284		3,4504 / 3,5301		3,4504 / 3,5202		3,4557 / 3,4984	
$d_{100}, \text{Å}$ (с./пр.)	2,1187 / 2,0870		2,1282 / 2,0971		2,1206 / 2,0897		2,1215 / 2,0888		2,1378 / 2,0879	
$L_c, \text{Å}$ (с./пр.)	30,6246 / 15,8803		26,8549 / 16,5467		26,3196 / 16,9021		25,6331 / 17,6640		26,1425 / 15,8214	
$L_a, \text{Å}$ (с./пр.)	13,9803 / 22,4868		11,6733 / 22,2274		13,6767 / 24,0558		12,9248 / 24,6323		12,7895 / 24,2003	

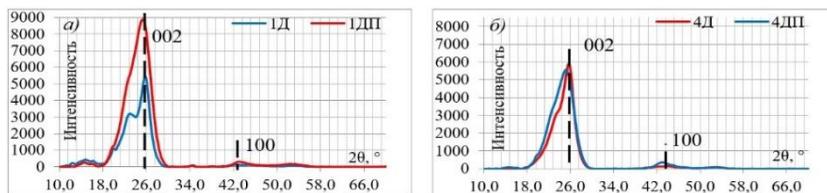


Рисунок 4 – Сравнение дифрактограмм сырого и прокаленного при 1100 °С нефтяных коксов из декантояля: а) опыт 1Д и 1ДП, б) опыт 4Д и 4ДП

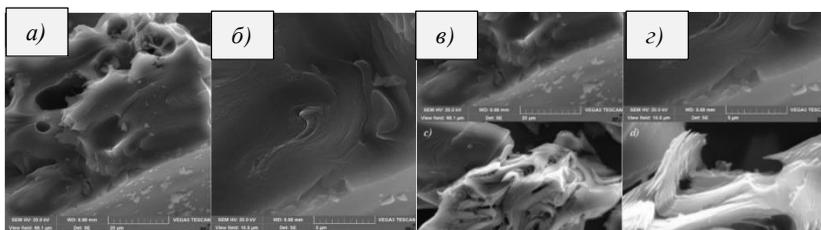


Рисунок 5 – СЭМ-изображения образцов сырого и прокаленного при 1100 °С нефтяного кокса из декантояля опыта 7: а) сырой кокс опыта 7Д в поле обзора 68,1 мкм; б) сырой кокс опыта 7Д в поле обзора 16,8 мкм; в) прокаленный кокс опыта 7ДП в поле обзора 67,2 мкм; г) прокаленный кокс опыта 7ДП в поле обзора 16,6 мкм

**В пятой главе** приведено описание технологии получения низкосернистых судовых остаточных топлив с применением в качестве компонентов: балансовых смесей ЛГЗК и ТГЗК гудрона и асфальта (сернистый) и декантояля (малосернистый). Для получения низкосернистых судовых остаточных топлив с применением сернистых дистиллятов замедленного коксования гудрона и асфальта предложены двухкомпонентные смеси, первым компонентом в которых была использована балансовая смесь ЛГЗК и ТГЗК гудрона и асфальта, а вторым – малосернистый компонент: г/о ПДФ, ДФГК, ЛГКК. Полученные составы удовлетворяют требованиям на судовое остаточное топливо по ГОСТ 32510-2013 марок RMA 10, RMB 30 и RMD 80.

Приведено описание технологии получения низкосернистых судовых остаточных топлив, где в качестве малосернистых компонентов топлив рекомендуются дистилляты коксования малосернистого декантояля с содержанием серы до 0,13-0,17 %. Подбор компонентного состава низкосернистого судового остаточного топлива с применением балансовой смеси ЛГЗК и ТГЗК из декантояля осуществлялся исходя из вовлечения максимально возможного количества нефтяного остатка, ограниченного содержанием серы и остальных свойств в готовом составе, и составил для гудрона – 25 %, для асфальта – 30 % и для висбрекинг-остатка – 44 %. Полученные составы соответствуют маркам RMB 30 по ГОСТ 32510.

На рисунке 6 представлена 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 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 продукции. Необходимый набор технологических установок на НПЗ для выработки базовых компонентов производства низкосернистых судовых остаточных топлив по ГОСТ 32510-2013 и нефтяного кокса различной структуры включает: АВТ, установки гидроочистки дизельных топлив и вакуумного газойля, каталитического крекинга, деасфальтизации, гидрокрекинга и УЗК, а также установку прокалки для получения нефтяного игольчатого кокса.

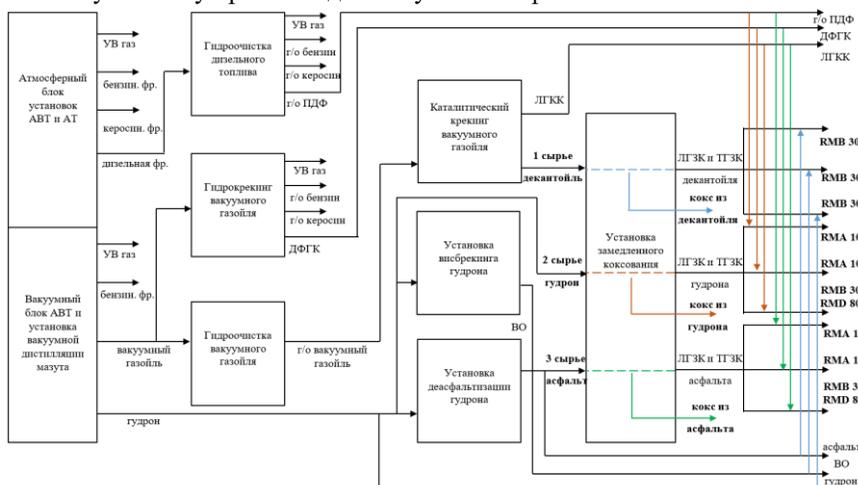


Рисунок 6 – Принципиальная поточная технологическая схема получения низкосернистых судовых остаточных топлив и нефтяного кокса

Приведен технико-экономический расчет получения низкосернистых судовых остаточных топлив и нефтяного кокса различной структуры. Оценка ожидаемой прибыли при производстве низкосернистого судового остаточного топлива на базе полученных в результате экспериментов балансовых смесей средних и тяжелых дистиллятов коксования гудрона, асфальта и декантоиля и нефтяного кокса была произведена посредством расчета затрат на производство аналогичных нефтепродуктов на одном из действующих НПЗ и составила 5 671,76-13 791,00 рублей. Дополнительную прибыль можно получить за счет изменения технологических параметров процесса – повышение давления процесса коксования декантоиля 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.

## 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 прокаливании 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.

б. 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, декантояля 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 декантояля 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 основных работ, опубликованных по теме диссертации в виде научного доклада**

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.

#### **В изданиях из перечня рецензируемых научных изданий ВАК Минобрнауки РФ:**

1. 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.
2. 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.
3. 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.

4. 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.

**В изданиях, цитируемых в международных базах Scopus и Web of Science:**

1. 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.

2. 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>

3. 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.

4. 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.

5. 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.

6. 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.

**Патент:**

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; Опубл. 10.11.2016 Бюл. № 31.