

На правах рукописи



БУРАНГУЛОВ ДАНИЯР ЗАГИРОВИЧ

**МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ
ФОРМИРОВАНИЯ ИГОЛЬЧАТОГО КОКСА ИЗ АРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ**

2.6.12. – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Уфа – 2024

Работа выполнена на кафедре «Технология нефти и газа» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Научный руководитель

доктор химических наук, профессор
Доломатов Михаил Юрьевич

Официальные оппоненты:

Андрейков Евгений Иосифович
доктор химических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт
органического синтеза им.
И.Я. Постовского Уральского отделения
Российской академии наук / ведущий
научный сотрудник лаборатории
органических материалов

Кривцов Евгений Борисович
кандидат химических наук
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской
академии наук / старший научный
сотрудник лаборатории углеводов и
высокомолекулярных соединений нефти

Ведущая организация

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Национальный
исследовательский Томский
политехнический университет», г. Томск

Защита диссертационной работы состоится «16» октября 2024 года в 16.00 на заседании диссертационного совета 24.2.428.02 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат диссертации разослан _____ 2024 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Бадикова Альбина Дарисовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

На протяжении всего периода развития цивилизации углерод остается ключевым материалом, занимающим важное место в промышленности и энергетике. Так, завершение каменного века ознаменовалось освоением человеком новых орудий труда из металла, что дало толчок развитию металлургического производства. Начиная с использования древесного кокса (XXX в. до н.э. – начало XVIII в. н.э.), и затем каменноугольного (XVIII-XIX вв.), человек пришел к производству кокса нефтяного (с конца XIX в.). В настоящее время, один из видов углеродных материалов – кокс – используется в качестве восстановительного компонента металлургии, атомной энергетики, в разработке конструкционных материалов и т.д.

Особое место среди углеродных материалов занимает игольчатый кокс, который необходим для производства графитированных электродов в электрометаллургии. К игольчатому коксу марки Premium и Superpremium предъявляются высокие требования: высокая степень анизотропии, малый коэффициент термического расширения, незначительное содержание серы. Высокая значимость производства игольчатого кокса в России обуславливается тем, что почти вся потребность в нем покрывается импортом. Помимо решения глобальных стратегических задач производство игольчатого кокса способствует углублению переработки тяжелых нефтяных остатков.

Однако, чтобы процесс получения игольчатого кокса имел высокую технико-экономическую эффективность, необходим подбор оптимальных параметров процесса коксования, способствующих достижению высокой степени анизотропии структуры материала. Одним из методов оптимизации процесса коксования является построение макрокинетической модели, учитывающей скорость совокупности химических превращений сырья при изменении температурно-временных режимов. Такой подход позволяет описать характер протекания химических процессов даже при содержании в

сырье большого числа различных по строению углеводов.

Степень разработанности темы

Кинетика процессов термолиза индивидуальных нефтяных углеводов, групповых компонентов и фракций впервые систематически исследована в работах Тиличеева М.Д., Левинтера М.Е., Степуховича А.Д., Магарила Р.З., Красюкова А.Ф., Льюиса Л. и др. Валявиным Г.Г. определены кинетические параметры коксования групповых компонентов сырья, получены соответствующие математические модели путем решения прямой и обратной кинетической задачи, которые использованы для оптимизации установок замедленного коксования. В исследованиях Доломатова М.Ю. и Валявина Г.Г. изучена макрокинетика процессов термолиза высокомолекулярной части нефти, обнаружен кинетический компенсационный эффект и влияние реологических характеристик сырья на выход кокса. Доломатовым М.Ю. и Низамовой Г.И. исследована стационарная и нестационарная кинетика процессов термолиза.

Изучение формирования мезофазы при термолизе индивидуальных веществ и нефтяных углеводородных систем, а также каменноугольных смол было проведено Бруксом Дж., Тейлором Г., Машидо Л., Шуаном К., Льюисом Л. Закономерности формирования мезофазы игольчатого кокса и пеков были изучены Запориным В.П., Гимаевым Р.Н., Кудашевой Ф.Х., Хайбуллиным А.А., Мухаметзяновой А.А. и др. Физические аспекты формирования мезофазы описаны в работах Чувирова А.Н., Лебедева Ю.С., Ченгуана Я., Шриваставы М., Гонга Ч., Кима Дж.-Дж., Фичиато Ф. и др.

Несмотря на значительное количество работ в данной области кинетика выхода дистиллята и формирования структуры при термолизе мезогенного сырья практически не изучена.

Целью работы является совершенствование технологии получения игольчатого кокса на основе исследований макрокинетики образования дистиллятов и углеродной мезофазы при термолизе ароматических углеводородных фракций.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи:**

1. Изучение макрокинетики процесса термолиза газойля каталитического крекинга и его фракций на микроампульной лабораторной установке.
2. Расчет макрокинетических параметров термолиза по выходу дистиллятов термолиза с оценкой морфологии твердых углеродистых продуктов и изменения физико-химических свойств (ФХС) дистиллятов.
3. Разработка технологической схемы получения игольчатого кокса.

Научная новизна работы

1. Впервые исследована макрокинетика термолиза газойля каталитического крекинга и его фракций по выходу дистиллятов термолиза.
2. Впервые исследована макрокинетика изменения основных ФХС дистиллятов – средней молярной массы, коксуемости по Конрадсону, а также характеристик анизотропии игольчатого кокса в интервале температур от 450 до 500 °С и временах процесса от 90 до 240 мин.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в макрокинетическом подходе к описанию процессов термолиза ароматических углеводородных фракций с целью получения игольчатого кокса.

Практическая значимость заключается в следующем:

1. Результаты макрокинетических параметров термолиза могут быть использованы для подбора оптимальных температурно-временных режимов формирования мезофазных пеков и игольчатого кокса.
2. Предложена технологическая схема получения игольчатого кокса, основанная на разделении тяжелого газойля каталитического крекинга на низко- и высококипящие фракции (с температурой кипения 400+ °С), последние смешиваются с исходным сырьем. В коксовую камеру направляется утяжеленное сырье, которое поступает в камеру коксования в смеси с рециркулятом.

3. По результатам исследования сырья коксования методом феноменологической электронной микроскопии разработан способ оценки потенциальной пригодности сырья для получения игольчатого кокса по интегральным спектроскопическим дескрипторам.

4. Предложенная методика оценки качества сырья и исследования макрокинетики внедрена в лаборатории углеродных технологий и спектроскопии Центра углеродных технологий ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

5. Результаты исследований внедрены в учебный процесс Технологического факультета ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и используются при выполнении ВКР студентами по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология, магистерская программа «Химия и технология функциональных углеродных материалов».

Методология и методы исследования

Основными экспериментальными методами исследования являются исследование макрокинетики процесса термолиза и изучение микроструктуры мезофазы твердого углеродного продукта. Согласно Д.А. Франк-Каменецкому под макрокинетикой понимают макроскопический кинетический процесс, который включает в себя теплообмен и диффузионный массоперенос. При этом элементарные стадии превращения компонентов не рассматриваются. Для анализа физико-химических свойств дистиллятов использованы электронная феноменологическая спектроскопия, спектроскопия оптического поглощения, ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием сигналов и ЭПР-спектроскопия.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования макрокинетики выхода дистиллятов и твердых продуктов термолиза газойля каталитического крекинга и его фракций.

2. Анализ процесса формирования мезофазы при различных

температурно-временных режимах.

3. Разработка технологических рекомендаций по подбору режимов процесса коксования высокоароматизированного сырья, обеспечивающих получение высококачественного кокса.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность исследования подтверждается применением современных инструментальных методов и сертифицированных, прошедших метрологическую аттестацию, приборов. Валидность результатов подтверждается адекватными макрокинетическими моделями и статистической обработкой экспериментальных данных.

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на: III Всероссийской научно-практической конференции «Новые тенденции в развитии корпоративного управления и финансов в нефтеперерабатывающих и нефтехимических компаниях» (Уфа, УГНТУ, 2020), IV Международной научно-технической интернет-конференции «Защита окружающей среды от экотоксикантов: Международный опыт и российская практика» (Уфа, УГНТУ, 2022), IV Всероссийской научно-практической конференции «Новые тенденции в развитии корпоративного управления и финансов в нефтеперерабатывающих и нефтехимических компаниях» (Уфа, УГНТУ, 2022), межвузовских аспирантских семинарах кафедры ТНГ УГНТУ, семинарах лаборатории технологии углеродных материалов и спектроскопии Центра углерод-водородных технологий УГНТУ и межвузовского семинара «Актуальные проблемы исследования сложных систем» (Уфа).

Часть диссертационной работы проводилась в рамках программы «Приоритет 2030» (2022-2023 гг.).

Публикации

Основные результаты диссертации, изложены в 11 публикациях, из них 2 – в базах данных Web of Science и Scopus; 3 – в реферируемых научных журналах, включенных в список ВАК; 5 – в материалах научных конференций;

получен 1 патент.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных выводов и приложений, изложена на 206 листах машинописного текста, содержит 50 таблиц, 17 формул, 74 рисунка и 3 приложения. Библиографический список содержит 225 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы диссертационной работы, сформированы ее цели, научная новизна и практическая ценность.

В первой главе выполнен обзор существующих процессов термолитизации тяжелого нефтяного сырья. Исследована история становления процессов получения коксов, особенности получения игольчатого кокса из нефтяного сырья, дана оценка современного состояния процессов замедленного коксования в России и за рубежом. Описаны закономерности процесса карбонизации многокомпонентных углеводородных систем, а также влияние индивидуальных компонентов на образование высокоструктурированных углеродов. Описаны существующие методики оценки качества игольчатого кокса и условия получения высококачественных графитированных электродов на основе игольчатого кокса.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования.

Объектом исследования являются образцы тяжелого газойля каталитического крекинга (ТГКК) и его фракций. Исследование образцов проводилось стандартными методами. Физико-химические свойства образца ТГКК приведены в Таблице 1.

Фракции ТГКК были выделены разгонкой на аппарате AUTOMAXX 9400, для которых было определено содержание серы на аппарате СПЕКТРОСКАН S. Физико-химические свойства фракций ТГКК приведены в Таблице 2.

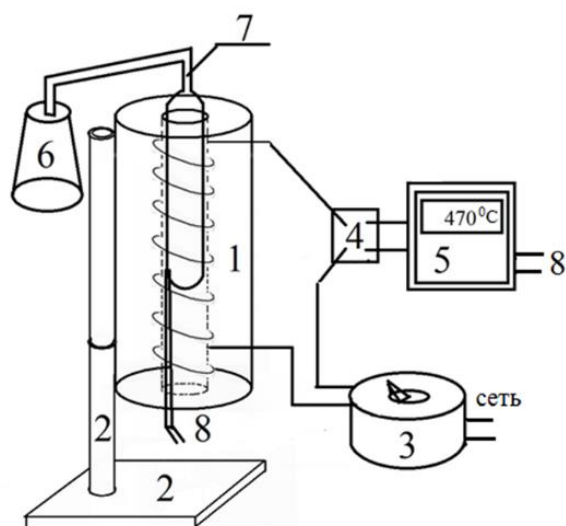
Таблица 1 – Физико-химические свойства ТГКК

Наименование показателя	Значение
1 Плотность, г/см ³	1,0283
2 Содержание серы, % масс.	0,300
3 Коксуемость по Конрадсону, % масс.	1,380
4 Температура начала кипения (н.к.)	185
5 Фракционный состав, % масс.:	
н.к.-350 °С	4,35
350-400 °С	51,00
400-450 °С	26,73
450+ °С	16,61
Потери	1,30
6 Групповой углеводородный состав, % масс	
парафино-нафтеновые	20,6
ароматические, в т.ч.	74,2
- легкие	4,8
- средние	6,6
- тяжелые	62,8
смолы, в т.ч.	5,2
- I	1,6
- II	3,6
асфальтены	отс.
7 Вязкость кинематическая, сСт, при:	
50 °С	24,71
80 °С	7,70

Таблица 2 – Физико-химические свойства фракций ТГКК

Фракция	Плотность, г/см ³	Содержание серы, % масс.
н.к.-350 °С	0,9970	0,301
350-400 °С	1,0213	0,342
400-450 °С	1,0712	0,254
450+ °С	1,1545	0,243

Исследование термоллиза проводили на лабораторной микроампульной установке в микрореакторе объемом 70 мл из вольфрамового стекла (Рисунок 1) при атмосферном давлении в течение 30-240 мин от начала выхода на температурный режим. Нагрев до заданного температурного режима осуществляли со скоростью 10-15 °С/мин.



- 1 – реактор и печь нагрева; 2 – кронштейн крепления печи;
 3 – понижающий трансформатор; 4 – реле-переключатель;
 5 – датчик температуры; 6 – приемная емкость для дистиллята;
 7 – емкость для загрузки сырья; 8 – термопара

Рисунок 1 – Схема лабораторной микроампульной установки термолитза тяжелых нефтяных остатков

Для исследования жидких продуктов (дистиллятов) термолитза применялись спектроскопические методы (Таблица 3).

Таблица 3 – Спектроскопические методы исследования дистиллятов коксования

Метод	Применяемое оборудование
1 ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием	ИК-спектрофотометр «IR Affinity – 1S»
2 Электронная феноменологическая спектроскопия (ЭФС)	Спектрофотометр «СФ-2000»
3 Электронный парамагнитный резонанс	ЭПР-спектрометр «ESR-5000»

Морфологию твердых углеродных продуктов термолитза исследовали на поляризационном микроскопе Carl Zeiss Axio Observer по ГОСТ 26132-84. Исследование ФХС дистиллятов (коксуемости и среднечисловой молекулярной массы) проводилось методом ЭФС по зависимостям «спектр-

свойство». Концентрацию парамагнитных центров (ПМЦ) определяли методом ЭПР.

В третьей главе представлены результаты исследования макрокинетики процессов термолиза исходного ТГКК и его фракций 350-400, 400-450 и 450+ °С. Эксперимент вели при температурах 450, 480 и 500 °С и атмосферном давлении. Также каждые 15-30 минут осуществляли отбор продуктов термолиза.

На основании полученных кинетических кривых выхода дистиллятов были рассчитаны эффективные кинетические константы и энергии активации процесса термолиза ТГКК и различных его фракций.

Расчет выхода дистиллятов вели по уравнению, полученному по модели нестационарной кинетики (1):

$$C = C_0 e^{\pm kt^n}, \quad (1)$$

где C_0, C – количество дистиллятов в начальный и текущий момент времени соответственно, % масс.;

$\pm k$ – эффективная константа скорости (знак зависит от накопления или расходования компонента соответственно), мин⁻ⁿ;

n – безразмерная константа, характеризующая нестационарность процесса; при $n = 1$ кинетический закон (1) соответствует кинетике 1-го порядка.

Энергию активации рассчитывали согласно уравнению Аррениуса, кДж/моль:

$$k = k_0 e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}, \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К);

T – температура процесса, К;

k, k_0 – эффективная константа скорости и предэкспонента термолиза, мин⁻¹.

Эффективную энтропию активации рассчитывали по уравнению Эйринга, кДж/К:

$$\Delta S = R \ln(k_0). \quad (3)$$

Результаты расчета кинетических параметров приведены в Таблице 4.

Таблица 4 – Эффективные кинетические параметры процесса термолиза исходного ТГКК и его фракций

Фракция	Режим термолиза						E _a , кДж/моль	ΔS, кДж/К
	450 °С			480 °С				
	к, мин ⁻ⁿ	n	К, мин ⁻¹	к, мин ⁻ⁿ	n	К, мин ⁻¹		
ТГКК исх.	1,0977	0,2034	1,5812	1,3995	0,1073	22,9275	403,27	0,56
400-450 °С	0,0332	0,8613	0,0192	1,2085	0,1762	2,9297	758,23	1,02
450+ °С	0,0554	0,6882	0,0149	0,3785	0,5159	0,1521	349,96	0,45

Важно отметить, что эффективные константы скорости термолиза имеют значения от 0,0149 до 1,5812 мин⁻¹, что свидетельствует о диффузионном характере процесса, связанном с медленной стадией диффузии молекул и радикалов к активным центрам формирования углеродной матрицы и клеточными эффектами в жидкой фазе.

Эффективная энергия активации процесса находится в интервале 349,96-758,23 кДж/моль. Из расчетов видно, что наибольшее значение эффективной энергии активации (758,23 кДж/моль) достигается при термолизе фракции 400-450 °С, а наименьшее (349,96 кДж/моль) – при термолизе фракции 450+ °С. Вероятно, это связано с преобладанием во фракции 400-450 °С ароматических углеводородов с короткими боковыми цепями. Деструкция этих соединений требует больших энергетических затрат.

Кроме того, изучена морфология мезофазы, формирующейся в процессе

термолиза, в зависимости от времени и температуры (Рисунки 2-4).

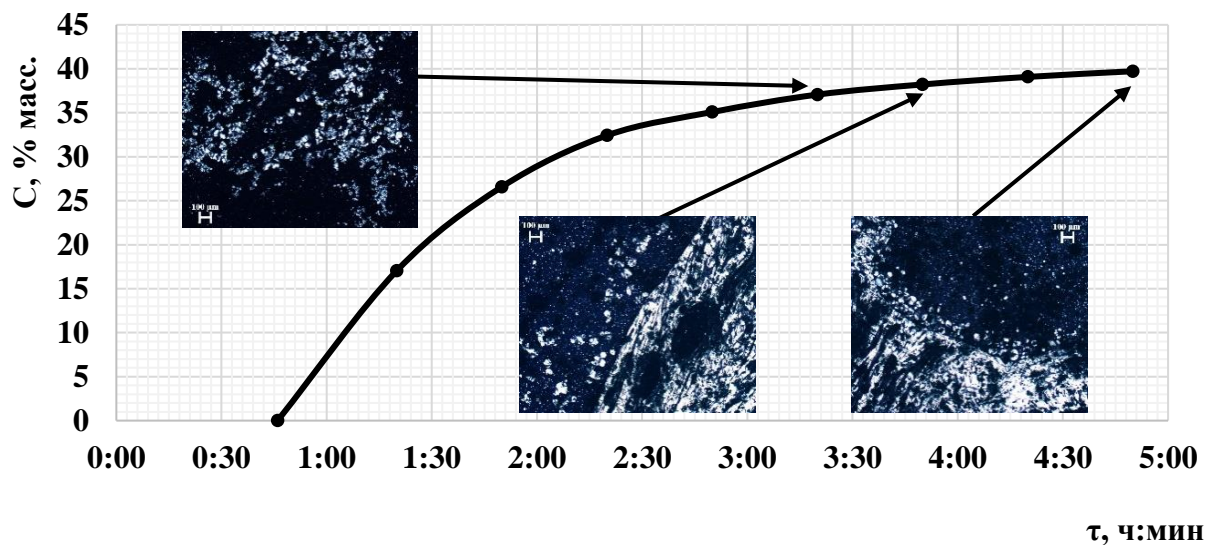


Рисунок 2 – Кинетика формирования мезофазы и выхода дистиллятов термолиза ТГКК при $t = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$

Из Рисунка 2 следует, что на протяжении всего процесса термолиза ТГКК при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит зародышеобразование жидкокристаллической мезофазы и ее незначительный рост за счет коалесценции.

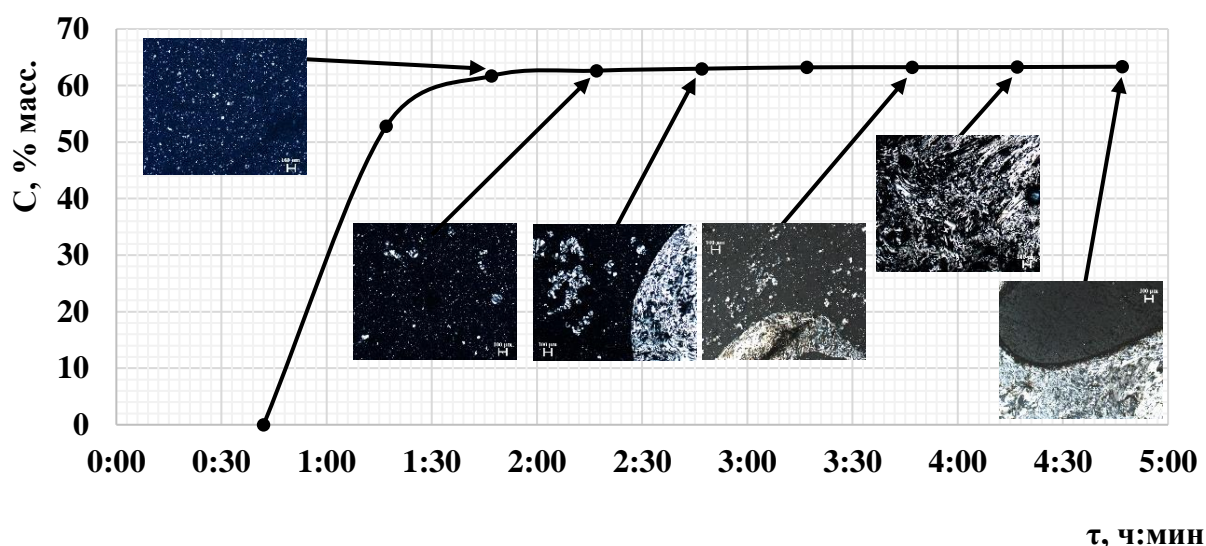


Рисунок 3 – Кинетика формирования мезофазы и выхода дистиллятов термолиза ТГКК при $t = 480\text{ }^{\circ}\text{C}$

Из Рисунка 3 следует, что до 60-й минуты процесса термолита при 480 °С наблюдается зародышеобразование наночастиц мезофазы размером менее 10 нм. На 90-й минуте наночастицы мезофазы интенсивно коалесцируются, увеличиваясь в размерах до 100 нм и более. На 120-й минуте процесса продолжается коалесценция частиц мезофазы с образованием анизотропной структуры. На 180-й минуте процесса термолита формируется мелковолокнистая структура мезофазы. На 210-й и 240-й минуте процесса термолита наблюдается формирование нитевидной структуры мезофазы.

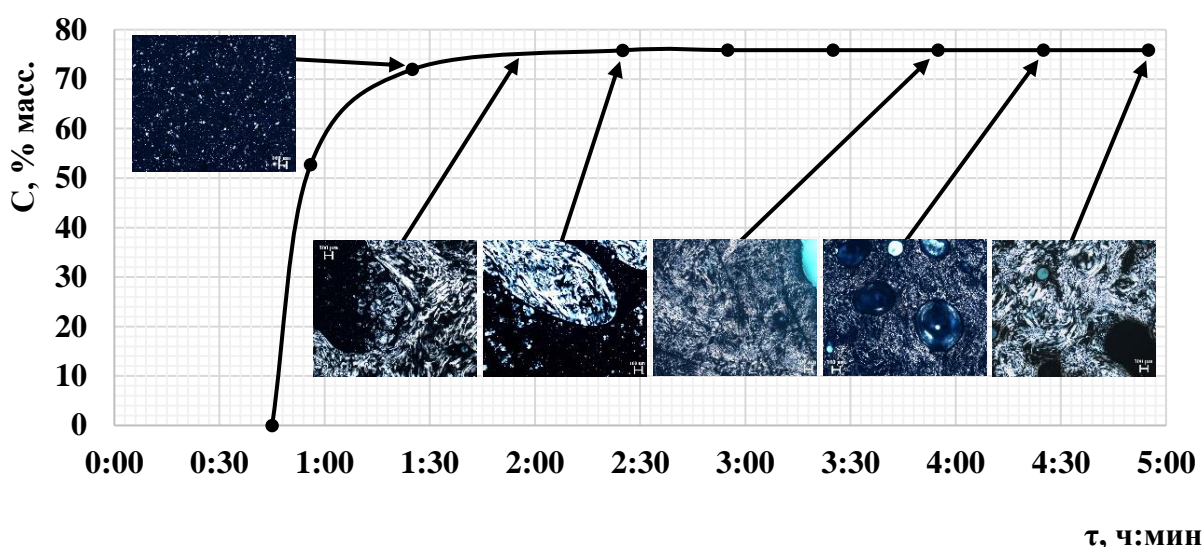


Рисунок 4 – Кинетика формирования мезофазы и выхода дистиллятов термолита ТГКК при $t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$

При 500 °С (Рисунок 4) уже на 60-й минуте процесса термолита наблюдается интенсивное зародышеобразование наночастиц мезофазы с размерами более 10 нм, а на 90-й минуте процесса формируется нитевидная коксовая структура, размеры и балльность которой увеличиваются во времени. На 180-й минуте процесса термолита формируется мезофазная структура (5 баллов ГОСТ 26132-84), переходящая в мелкоигольчатую (5 баллов ГОСТ 26132-84), и затем в среднеигольчатую (7 баллов ГОСТ 26132-84).

Структура мезофазы, полученной из ТГКК и его фракций при длительности термолита 240 мин и в интервале температур 450-480 °С (Рисунок 5).

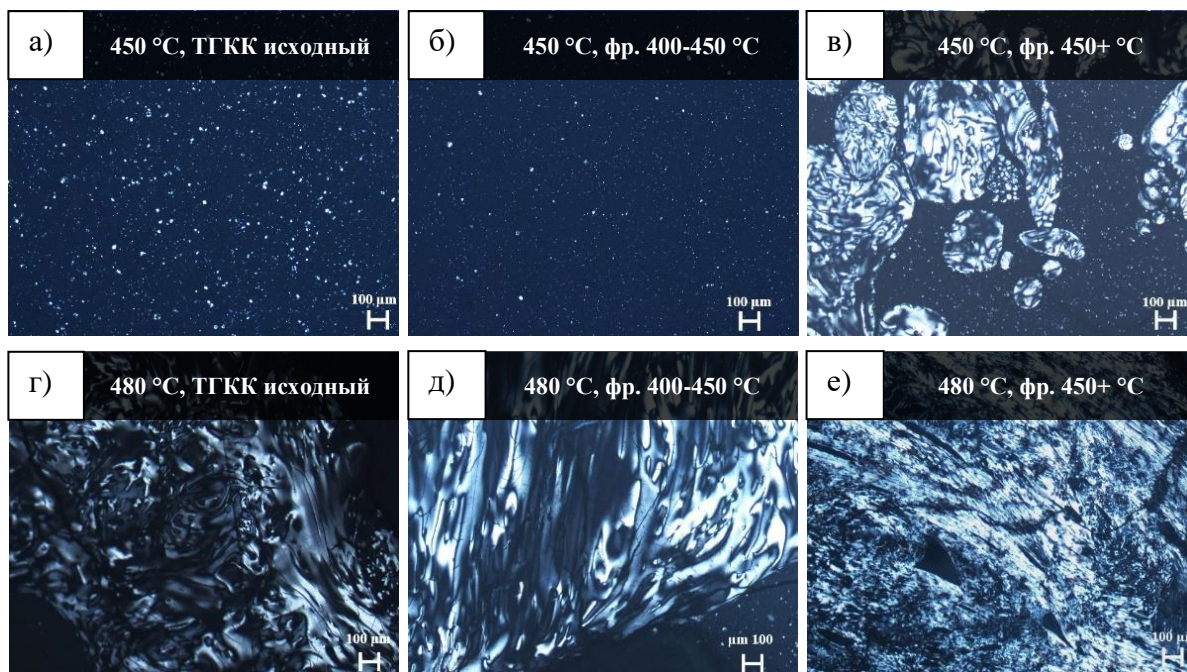
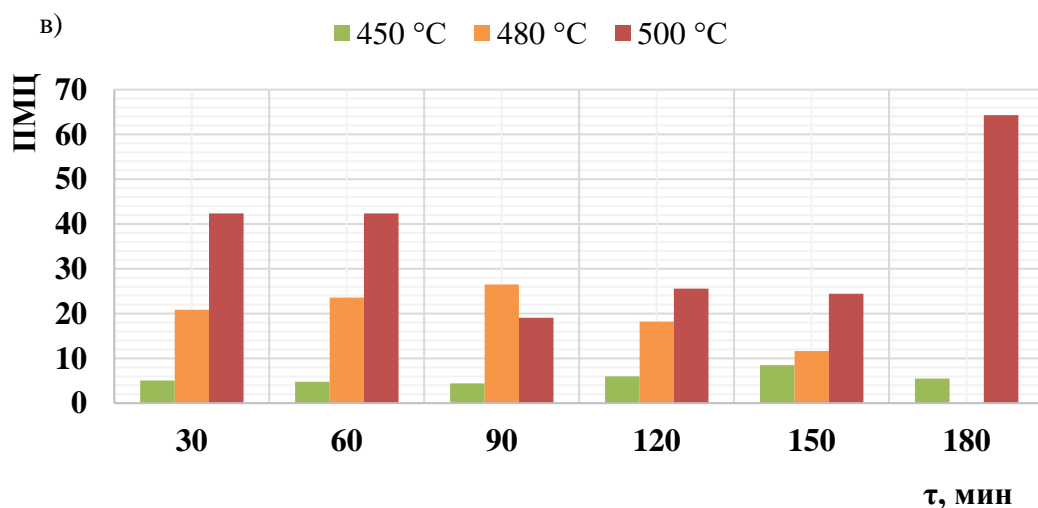
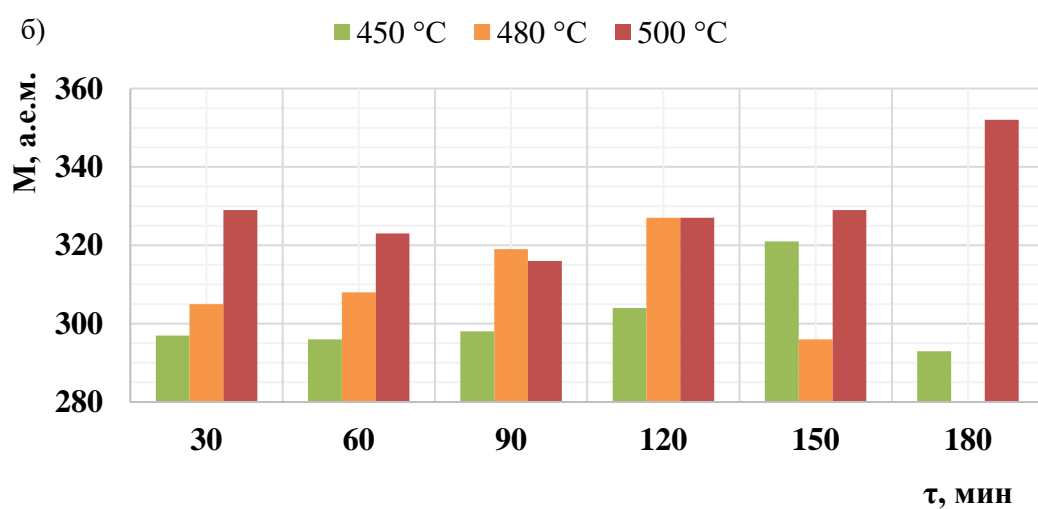
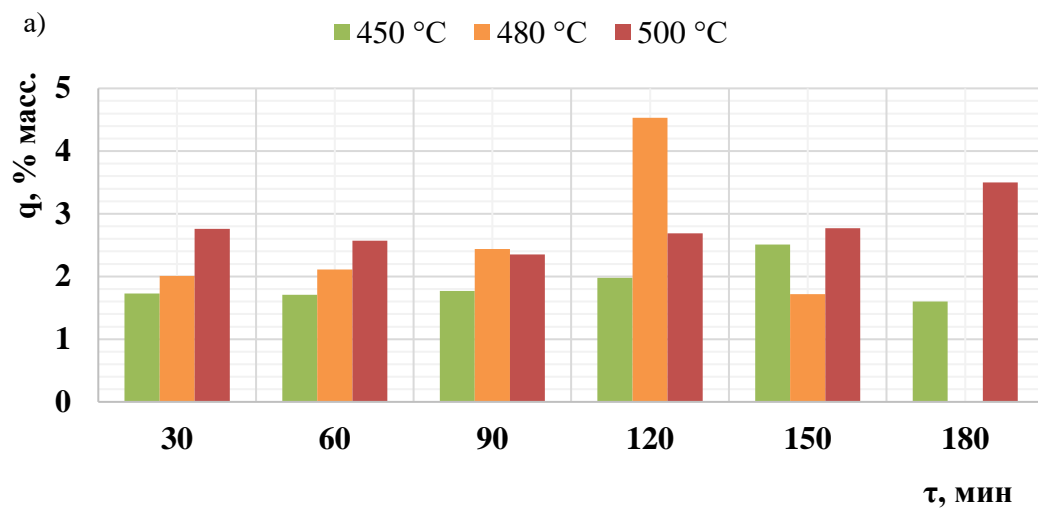


Рисунок 5 – Микроструктура мезофазы, полученной при термолизе ТГКК и его фракций при различных температурах

Как следует из Рисунков 5а-в, при температуре 450 °С для всех фракций получается низкокачественная мезофаза во всем интервале процесса. При температуре 480 °С фракция 450+ °С образует высококачественную мезофазу (7 баллов ГОСТ 26132-84). Результаты, полученные при 500 °С, приводят к аналогичным результатам. Это означает, что остаточная фракция 400+ °С может быть вовлечена в процесс коксования.

Для уточнения механизма процесса термолиза приведены изменения ФХС дистиллятов коксования ТГКК, полученных при температурах 450, 480 и 500 °С и при длительности процесса до 240 мин (Рисунок 6).

Из Рисунка 6а следует, что с увеличением длительности термолиза наблюдается рост коксуемости дистиллятов примерно в 2-3 раза. Это свидетельствует об увеличении доли полициклической ароматики в дистиллятах термолиза.



а – коксуюесть; б – среднечисловая молекулярная масса;

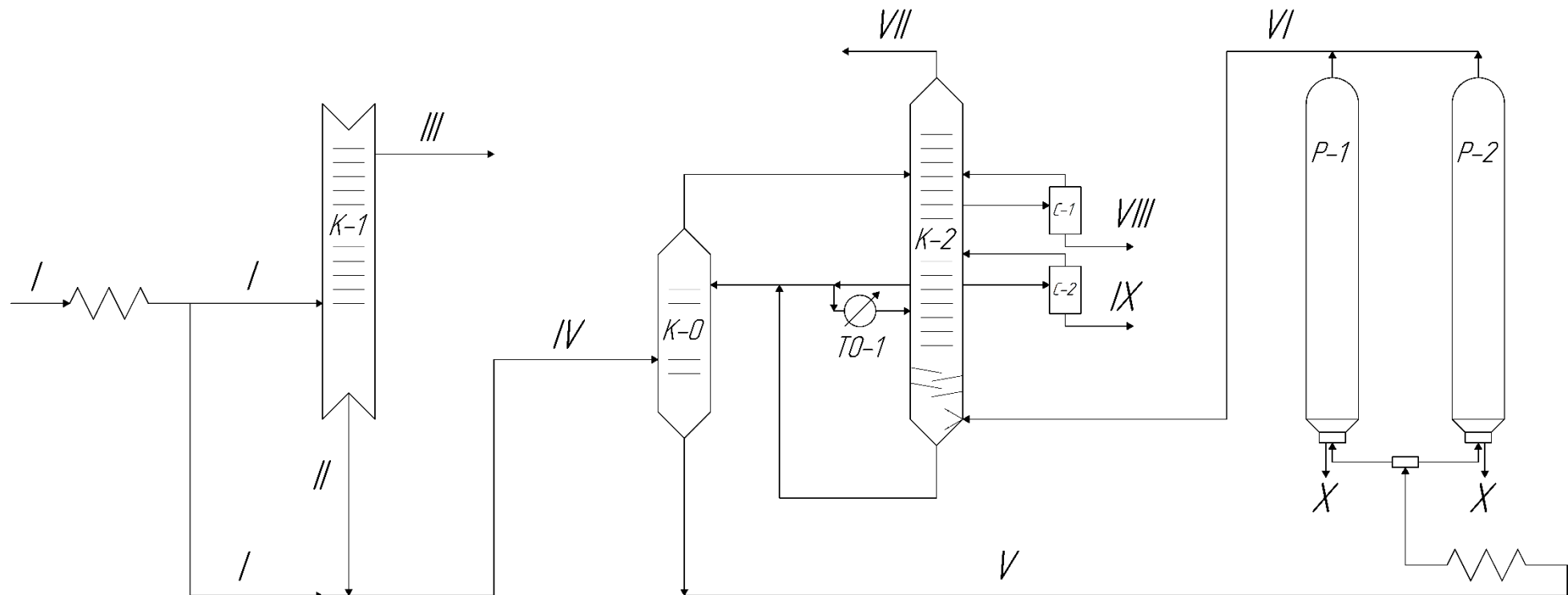
в – концентрация углеродных ПМЦ, 10^{18} спин/см³

Рисунок 6 – Кинетика изменения ФХС дистиллятов термолиза ТККК

Как видно из Рисунка 6б, с углублением процесса значение среднечисловой молекулярной массы дистиллятов варьируется от 293 до 352 а.е.м. Среднечисловая молекулярная масса углеводородов в составе дистиллятов незначительно увеличивается с ростом температуры от 450 до 500 °С. Вместе с тем имеются закономерности прохождения среднечисловой молекулярной массы через максимум при температурах 450 и 480 °С, что, по-видимому, связано с преобладанием процессов деструкции на ранних стадиях термолиза и затем усилением процессов термоконденсации. Стоит отметить, что незначительный разброс значений среднечисловой молекулярной массы при каждом выбранном температурном режиме свидетельствует о сохранении однотипного деструктивного механизма формирования жидких продуктов термолиза.

Как видно из Рисунка 6в, значения ПМЦ лежат в пределах $4,40-64,31 \cdot 10^{18}$ спин/см³, и при повышении температуры процесса термолиза с 450 до 500 °С ПМЦ возрастает в 12 раз. К тому же концентрация ПМЦ коррелирует со значениями среднечисловой молекулярной массы дистиллятов, что объясняется первоначальным накоплением стабильных радикалов и последующей их рекомбинацией. Вероятно, повышение концентрации свободных стабильных радикалов при температуре 450 °С связано с деструкцией слабых углеродных связей при термолизе сырья, а экстремальный характер изменения при 500 °С связан с большей интенсивностью этих процессов.

В четвертой главе проанализирована возможность получения игольчатого кокса из высококипящих фракций ТГКК. Установлено, что фракции 400+ °С обеспечивают больший выход высококачественного кокса с балльностью до 7. На основе этого предложена принципиальная технологическая схема процесса коксования (Рисунок 7).



I – ТГКК; II – фракция ТГКК 400+ °С; III – фракция ТГКК н.к.-400 °С; IV – первичное сырье; V – вторичное сырье;

VI – продукты реакции; VII – газ+бензин; VIII – легкий газойль; IX – тяжелый газойль; X – кокс

К-0 – колонна формирования вторичного сырья; К-1 – вакуумная колонна разделения; К-2 – ректификационная колонна;

Р-1, Р-2 – коксовые камеры; С-1, С-2 – стриппинг-колонны; ТО-1 – теплообменник

Рисунок 7 – Технологическая схема УЗК получения игольчатого кокса

ТГКК, предварительно подогретый в печи до 400 °С, разделяется на два равных по массовому расхода потока. Первый поток поступает на вакуумную колонну разделения К-1. С верха колонны отгоняется фракция ТГКК н.к.-400 °С, которая направляется на производство технического углерода. Фракция ТГКК 400+ °С с низа колонны К-1 направляется на смешение со вторым потоком ТГКК.

Далее полученное первичное сырье с температурой 380 °С первичное сырье поступает в колонну формирования вторичного сырья К-0, где смешивается с рециркулятом.

Легкокипящие фракции первичного сырья с верха колонны рециркуляции К-0 подаются в атмосферную колонну разделения К-2. А с низа колонны К-0 вторичное сырье, полученное путем смешения рециркулята и первичного сырья, подогревается в радиантной секции печи и поступает в одну из камер коксования Р-1/2. Продукты реакции из камеры коксования Р-1/2 поступают в ректификационную колонну К-2, где разделяются на газ, бензин, легкий и тяжелый газойль. В качестве рециркулята используется либо кубовый остаток с низа ректификационной колонны К-2, либо тяжелый газойль коксования, либо их смеси.

Проведен технологический расчет колонны и трубчатой печи подогрева с оценкой распределения температур колонн К-1 и К-2 (Таблица 5).

Таблица 5 – Технологический режимы работы УЗК получения игольчатого кокса

Показатель	Значение
Температура печи подогрева ТГКК, °С	до 400
Температура низа колонны К-1, °С	380
Температура середины колонны К-2, °С	350-370
Температура низа колонны К-2, °С	380-400
Давление в колонне К-2, кгс/см ²	1,05-3,00
Температура верха коксовой камеры Р, °С	450-460
Температура низа коксовой камеры Р, °С	500
Кратность рециркуляции	1,7-2,0

Материальный баланс УЗК получения игольчатого кокса представлен в Таблице 6.

Таблица 6 – Материальный баланс УЗК получения игольчатого кокса

Базовый вариант			Проектный вариант		
Наименование	м, т/г	% масс.	Наименование	м, т/г	% масс.
Взято					
Гудрон	160 000,00	100,00	1 ТГКК	160 000,00	100,00
ИТОГО	160 000,00	100,00	ИТОГО	160 000,00	100,00
Получено					
1 Газ	13 760,00	8,60	1 Газ	11 280,00	7,05
2 Бензин	14 400,00	9,00	2 Бензин	8 000,00	5,00
3 Легкий газойль	29 440,00	18,40	3 Легкий газойль	23 488,00	14,68
4 Тяжелый газойль	54 560,00	34,10	4 Тяжелый газойль	35 216,00	22,01
5 Рядовой кокс	45 280,00	28,30	5 ТГКК фр. н.к.-400 °С	45 600,00	28,50
6 Потери	2 560,00	1,60	6 Игольчатый кокс	33 856,00	21,16
-	-	-	7 Потери	2 560,00	1,60
ИТОГО	160 000,00	100,00	ИТОГО	160 000,00	100,00

Далее было приведено экономическое обоснование эффективности реконструкции существующей установки замедленного коксования (УЗК) с целью получения игольчатого кокса.

Емкость рынка игольчатого кокса при потреблении 1,5 кг на тонну выплавленной стали и объема ее производства 20 млн. т/г составит свыше 700 млрд. руб./г.

В рамках данного исследования были рассмотрены следующие организационно-юридические варианты проекта реконструкции УЗК: базовый, по договору ГПХ, по лицензионному договору.

Производственный план предполагает переработку 160 тыс. т/г декантойля, за счет чего будет достигнут ежегодный выпуск игольчатого кокса в объеме 33 856 т/г. Для этого потребуются монтаж колонны рециркуляции.

Чистый дисконтированный доход составляет 230,4 млн руб., срок окупаемости – 8 лет. Внутренняя норма доходности проекта составляет

19,124%, что говорит об устойчивости проекта к рискам.

В связи с расширением ассортимента сырья коксования большее значение приобретает оценка его потенциальной пригодности для получения игольчатого кокса. Нами показана возможность прогнозирования качества сырья потенциально пригодного для получения игольчатого кокса по спектроскопическим дескрипторам. По результатам исследований, проведенных нами в лаборатории технологии углеродных материалов и спектроскопии УГНТУ (совместно с к.х.н. Паймурзиной Н.Х. и др.), установлена линейная зависимость между качественными морфологическими характеристиками игольчатого кокса и автокорреляционными спектроскопическими дескрипторами, определенными по электронному спектру поглощения сырья в диапазоне 280-760 нм. Зависимость имеет следующий вид:

$$P = \alpha + \beta\mu, \quad (4)$$

где $\alpha = 15,423$, $\beta = -5,8365$.

$$\mu = \frac{I_a(\text{УФ})}{I_a(\text{УФ} + \text{вид})}, \quad (5)$$

где $I_a(\text{УФ})$ – интегральный автокорреляционный параметр (ИАКП) в ультрафиолетовой области спектра поглощения;

$I_a(\text{УФ} + \text{вид})$ – ИАКП в ультрафиолетовой и видимой областях спектра поглощения.

На этом основании нами предложена методика оценка потенциальной способности сырья к формированию игольчатого кокса по спектроскопическому дескриптору и технологическая рекомендация по контролю качества сырья, основанная на применении поточного спектрометра в реальном времени (Рисунок 8).

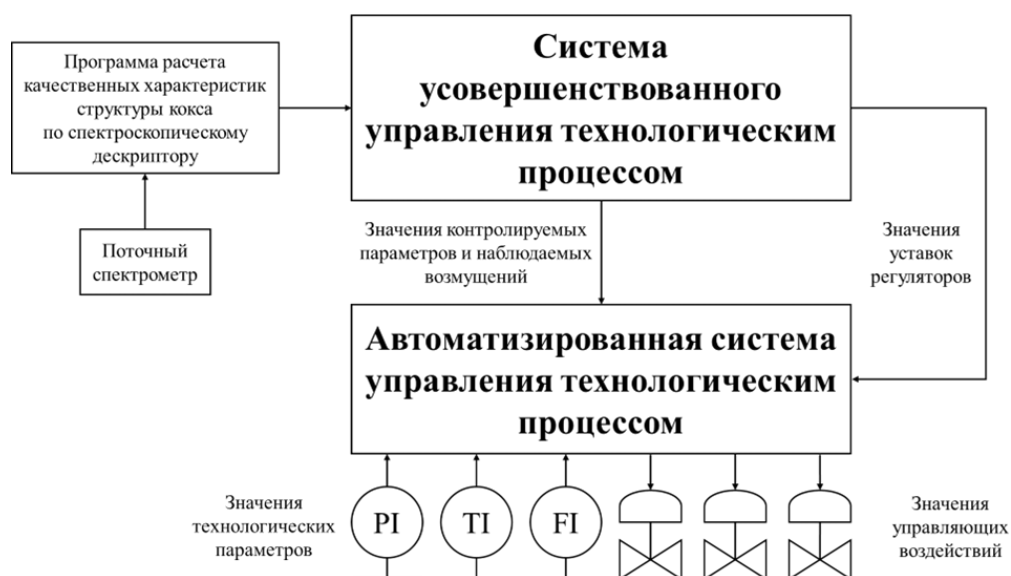


Рисунок 8 – Схема автоматизации УЗК с применением поточного спектрометра

Использование предлагаемого способа позволит упростить оценку качества потенциально пригодного сырья для получения игольчатого кокса за счет исключения длительных и трудоемких операций проведения экспериментов для определения хинолиннерастворимых веществ и подготовки графитов из полученных коксов для измерения КТР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые для описания процесса термоллиза многокомпонентных смесей применена формальная кинетика, по которой ранее рассчитывались кинетические параметры только для индивидуальных углеводородов. Коэффициент детерминации построенных макрокинетических моделей превышает 0,99. Наиболее экономически выгодным сырьем для получения игольчатого кокса является фракция ТГКК 450+ °С.

2. С помощью методов феноменологической электроспектроскопии был проведен анализ дистиллятов коксования и определены следующие ФХС дистиллятов: коксуемость, среднечисловая молекулярная масса, концентрация парамагнитных центров. Данными методами было выявлено, что оптимальной температурой коксования равна 500 °С.

3. С помощью метода поляризационной микроскопии было установлено, что наибольшей степенью анизотропии обладает кокс, получаемый путем

термолиза фракции ТГКК 450+ °С и температуре процесса 500 °С.

4. Оптимальным режимом процесса получения игольчатого кокса является температура 500 °С, с атмосферным давлением и длительностью цикла коксования не менее 4 ч и коэффициентом рециркуляции 1,7-2,0.

5. Для варианта реконструкции существующей установки замедленного коксования была проведена оценка экономической эффективности. Чистый дисконтированный доход составляет 230 млн руб., срок окупаемости – 8 лет. Внутренняя норма доходности проекта составляет 19%, что превышает ставку дисконтирования на 4%. Это говорит о том, что проект устойчив к рискам. К тому же, проект является прибыльным и быстро окупается в течение предполагаемого проектного периода.

6. Предложенные методики внедрены в лаборатории технологии перспективных углеродных материалов кафедры «Технология нефти и газа» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» для контроля качества сырья коксования при выполнении договора № ОНЗ-19/08000/01223/Р/03 с ПАО «Газпром нефть» по разработке игольчатого кокса марки Super Premium.

7. Результаты диссертационных исследований внедрены в учебный процесс Технологического факультета ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и используются в лабораторных практикумах студентами по программам магистратуры.

**Основные работы, опубликованные по материалам диссертации:
статьи, индексируемые в Web of Science и Scopus:**

1. Low-Sulphur Vacuum Gasoil of Western Siberia Oil: The Impact of Its Structural and Chemical Features on the Properties of the Produced Needle Coke / M.Y. Dolomatov, **D.Z. Burangulov**, M.M. Dolomatova, D.F. Osipenko, V.P. Zaporin, A.A. Tukhbatullina, A.F. Akhmetov, D.S. Sabirov // Journal of Carbon Research. – 2022. – Vol. 8(1). – P. 19.

2. Кинетические особенности термолиза газойлей каталитического крекинга / М.Ю. Долوماتов, В.П. Запорин, **Д.З. Бурангулов**, М.М. Долوماتова, Г.М. Хамадалиева, И.В. Казаев // Химия и технология топлив и масел. – 2023. – № 5(639). – С. 14-18.

в журналах из перечня ВАК:

3. Особенности макрокинетики и кинетический компенсационный эффект в процессе термолиза многокомпонентных углеводородных систем / М.Ю. Долوماتов, **Д.З. Бурангулов**, В.П. Запорин, Д.Ф. Осипенко // Бутлеровские сообщения. – 2021. – Т. 67. – № 7. – С. 12-16.

4. Особенности кинетики термолиза вакуумного остатка каталитического крекинга / А.Ф. Ахметов, М.Ю. Долوماتов, **Д.З. Бурангулов**, В.П. Запорин, Д.Ф. Осипенко // Башкирский химический журнал. – 2021. – Т. 28. – № 4. – С. 93-96.

5. Разработка новых направлений оценки выхода и качества нефтяного углерода с

применением электронной феноменологической спектроскопии / М.Ю. Доломатов, В.П. Запорин, М.М. Доломатова, Н.Х. Паймурзина, Э.А. Ковалева, **Д.З. Бурангулов**, И.Г. Кузнецов // Башкирский химический журнал. – 2023. – Т. 30. – № 2. – С. 41-44.

в материалах научных конференций:

6. Технический анализ современного состояния нефтепереработки в России / **Д.З. Бурангулов**, А.Р. Ханов // Новые тенденции в развитии корпоративного управления и финансов в нефтеперерабатывающих и нефтехимических компаниях: материалы III Всероссийск. науч.-практ. конф. – 2020. – С. 12-15.

7. Исследование физико-химических свойств тяжелых нефтяных остатков и варианты их переработки / О.А. Воронин, П. Ракова, А.Р. Ханов, **Д.З. Бурангулов**, А.И. Султанаев, Н.Н. Габов, Е.С. Волкова, Е.Е. Фирсова // Новые тенденции в развитии корпоративного управления и финансов в нефтеперерабатывающих и нефтехимических компаниях: материалы IV Всероссийск. науч.-практ. конф. – 2022. – С. 20-22.

8. Особенности процесса термоллиза многокомпонентных углеводородных систем / О.А. Воронин, **Д.З. Бурангулов**, А.И. Султанаев, Р.Р. Япаев // Новые тенденции в развитии корпоративного управления и финансов в нефтеперерабатывающих и нефтехимических компаниях: материалы IV Всероссийск. науч.-практ. конф. – 2022. – С. 22-25.

9. Новые подходы к изучению процесса термоллиза тяжелых нефтяных остатков в контуре импортозамещения продукции / М.Ю. Доломатов, **Д.З. Бурангулов**, М.М. Доломатова // Новые тенденции в развитии корпоративного управления и финансов в нефтеперерабатывающих и нефтехимических компаниях: материалы IV Всероссийск. науч.-практ. конф. – 2022. – С. 28-31.

10. Утилизация полимерных бытовых отходов процессом замедленного коксования / Е.С. Волкова, Е.Е. Фирсова, **Д.З. Бурангулов**, И.Р. Рахматуллин, А.Р. Мингазов, Т.С. Огнева // IV Международная научно-техническая интернет-конференция «Защита окружающей среды от экотоксикантов: Международный опыт и российская практика». – 2022. – С. 55-58.

патенты РФ:

11. Патент № 2022128894/04 Российская Федерация, МПК G01N 21/25 (2006.01). Способ оценки потенциально пригодного сырья для получения игольчатого кокса / Н.Х. Паймурзина, М.М. Доломатова, Э.А. Ковалева, **Д.З. Бурангулов**, Д.Ф. Осипенко. – заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (RU); заявл.07.11.2022, опублик.15.06.2023. Бюл. № 17.