

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор химических наук, профессор
Доломатов Михаил Юрьевич

Уфа 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 6 |
| ГЛАВА 1 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ ПРЕКУРСОРОВ ИГОЛЬЧАТОГО КОКСА ИЗ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ | 12 |
| 1.1 Физико-химические закономерности процессов термодеструктивной переработки нефтяных углеводородных систем | 12 |
| 1.1.1 Актуальность проблемы и практическое значение процессов получения игольчатого кокса из нефтяного сырья. Варианты технологической реализации | 13 |
| 1.1.2 Сравнительные характеристики нефтяного и каменноугольного сырья и коксов на его основе | 20 |
| 1.2 Закономерности процесса карбонизации индивидуальных углеводородов и углеводородных смесей | 23 |
| 1.2.1 Особенности кинетики и механизма процесса термоконденсации индивидуальных углеводородов, входящих в состав нефтяных и каменноугольных фракций | 26 |
| 1.2.2 Особенности процесса карбонизации многокомпонентных углеводородных смесей | 28 |
| 1.2.3 Особенности формирования жидкокристаллической мезофазы при термолизе индивидуальных углеводородов и многокомпонентных углеводородных смесей | 31 |
| 1.2.4 Влияние реологических характеристик среды и гидродинамики на процессы карбонизации в пилотных и технологических установках | 37 |
| 1.3 Варианты технологии получения игольчатого кокса и методика контроля его структуры | 39 |
| 1.3.1 Развитие методик контроля качества игольчатого кокса | 40 |

| | |
|--|----|
| 1.3.2 Варианты технологических процессов получения игольчатого кокса | 41 |
| 1.3.3 Условия получения высококачественных графитированных электродов на основе игольчатого кокса | 47 |
| Выводы по главе 1 | 51 |
| ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ | 53 |
| 2.1 Выбор объекта исследования (сырья) | 53 |
| 2.1.1 Стандартные методы исследования сырья и продуктов коксования | 53 |
| 2.1.2 Физико-химические характеристики сырья коксования | 55 |
| 2.2 Методика проведения термолиза гудронов и газойлей на лабораторной установке | 57 |
| 2.3 Методика спектрального анализа физико-химических свойств | 61 |
| 2.3.1 ИК-спектроскопия | 62 |
| 2.3.2 Электронная феноменологическая спектроскопия | 63 |
| 2.3.3 Электронный парамагнитный резонанс | 66 |
| 2.4 Метод исследования анизотропной структуры твердых продуктов коксования | 67 |
| 2.4.1 Подготовка образцов твердого продукта коксования | 67 |
| 2.4.2 Обработка поверхности образцов твердого продукта коксования | 68 |
| 2.4.3 Оценка микроструктуры поверхности образцов твердого продукта коксования | 69 |
| 2.5 Методика анализа и обработки экспериментальных данных | 72 |
| Выводы по главе 2 | 73 |
| ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ МАКРОКИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ ЖИДКОЙ, ГАЗОВОЙ И ТВЕРДОЙ ФАЗЫ В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ МЕЗОФАЗЫ | 74 |
| 3.1 Особенности структурно-химического состава ТГКК по данным ИК-спектроскопии | 74 |

| | |
|--|-----|
| 3.2 Материальные балансы процесса термолиза тяжелых газойлей каталитического крекинга | 75 |
| 3.3 Исследование макрокинетики выхода дистиллята в процессе термолиза при различных температурно-временных режимах | 78 |
| 3.4 Структурно-химические закономерности формирования мезофазы при термолизе тяжелого газойля каталитического крекинга | 85 |
| 3.5 Влияние температурно-временных режимов на формирование мезофазы | 87 |
| 3.6 Кинетика изменения физико-химических свойств дистиллятов термолиза | 98 |
| 3.6.1 Изменение коксумости по Конрадсону для дистиллятов коксования | 98 |
| 3.6.2 Изменение среднечисловой молекулярной массы дистиллятов коксования | 100 |
| 3.6.3 Изменение концентрации парамагнитных центров дистиллятов коксования | 102 |
| 3.7 Исследование макрокинетических особенностей процесса термолиза тяжелых газойлей каталитического крекинга | 104 |
| 3.8 Исследование макрокинетики выхода твердого остатка в процессе термолиза при различных температурно-временных режимах | 113 |
| Выводы по главе 3 | 127 |
| ГЛАВА 4 ПРАКТИЧЕСКИЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ К ПРОЦЕССАМ ПОЛУЧЕНИЯ ИГОЛЬЧАТОГО КОКСА | 129 |
| 4.1 Рекомендации по режимным параметрам процесса коксования | 129 |
| 4.2 Техничко-экономические преимущества предлагаемых вариантов технологии | 134 |
| 4.2.1 Рынок сбыта продукции | 135 |
| 4.2.2 Маркетинговый план | 136 |
| 4.2.3 Организационно-юридический план | 137 |

| | |
|--|-----|
| 4.2.4 Производственный план | 140 |
| 4.2.5 Инвестиционный план | 142 |
| 4.2.6 Оценка и страхование риска | 144 |
| 4.3 Оценка качества потенциально пригодного сырья для получения игольчатого кокса по оптическим спектрам | 147 |
| Выводы по главе 4 | 161 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 164 |
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ | 166 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 168 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А Показатели экономической эффективности проекта реконструкции установки замедленного коксования | 197 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Б Справка о внедрении результатов диссертационного исследования | 203 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ В Акт о внедрении результатов диссертационного исследования | 204 |

ВВЕДЕНИЕ

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 углеводородов.

Степень разработанности темы

Кинетика процессов термолиза индивидуальных нефтяных углеводородов, 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 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 термоллиза 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.

ГЛАВА 1 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ ПРЕКУРСОРОВ ИГОЛЬЧАТОГО КОКСА ИЗ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ

1.1 Физико-химические закономерности процессов термодеструктивной переработки нефтяных углеводородных систем

С 2015 года в отечественной нефтеперерабатывающей промышленности наблюдается тенденция к снижению объемов и увеличению глубины переработки нефти [1], на что повлиял такой фискальный инструмент, именуемый «налоговым маневром» [2]. Одним из путей увеличения глубины переработки является использование деструктивных процессов, применяемых при переработке тяжелых нефтяных остатков (ТНО). Классификация деструктивных процессов приведена в Таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Классификация деструктивных процессов переработки

| Процесс | Температура, °С | Давление, МПа | Катализатор | Время процесса, ч (с) | Ссылки |
|--|--------------------|------------------|---|--------------------------------|----------|
| Каталитические – разложение тяжелых углеводородов при высоких температурах и в присутствии катализатора [3] | | | | | |
| Каталитический крекинг | 480-530 | 0,2 | цеолит ZSM-5 | $8 \cdot 10^{-4}$ (0,5-3,0) | [4-6] |
| Гидрокрекинг | 340-460 | 5,0-30,0 | трехкомпонентный цеолитсодержащий катализатор | 2,22 (8 000) | [7-9] |
| Термолитические – разложение тяжелых углеводородов без участия катализаторов при более высоких температурах [10] [11] | | | | | |
| Висбрекинг | 440-500 | 1,5-3,0 | не применяется | 0,5 (60-1 800) | [12, 13] |
| Замедленное коксование | 470-500 | 0,2 | не применяется | 18 (64 800) | [14-16] |
| Конденсация пеков | 360-420 | 0,1-0,5 | не применяется | 10 (36 000) | [17, 18] |
| Пиролиз | 700-800 | 0,1 | не применяется | $2 \cdot 10^{-4}$ (0,1-1,0) | [19, 20] |
| Плазмохимический пиролиз | 1200-1500 | 0,1 | не применяется | $2 \cdot 10^{-5}$ (до 0,1) | [21, 22] |

1.1.1 Актуальность проблемы и практическое значение процессов получения игольчатого кокса из нефтяного сырья. Варианты технологической реализации

История процессов коксования неразрывно связана с эволюцией металлургии с самого начала освоения этого ремесла человеком [23]. По мере освоения выплавки новых видов металла: от меди и бронзы до железа – менялись и виды твердого топлива, применяемые при выплавке [23, 24]. Так, древесный уголь, который получают при сжигании древесины в результате массовой вырубке лесов, в XXX в. до н.э. – начале XVIII в. н.э., сменился каменным углем в XVIII-XIX вв., которому, в свою очередь, с конца XIX в. на смену пришел кокс нефтяной [24-26].

На основе нефтяного кокса получают графитированные электроды, которые, в зависимости от степени его анизотропии – различия физико-механических в различных направлениях микроструктуры кокса –, применяются в различных отраслях: атомной, металлургической, химической, космической [27-29]. На основе игольчатого кокса, обладающего высокой степенью анизотропии, производят графитированные электроды, применяемые при выплавке в черной металлургии [27], на долю которой приходится 56,1% экспорта продукции металлургической отрасли всей нашей страны, занимающей первое место по экспорту стали в мире [30]. Виды экономической деятельности, связанные с черной металлургией, составляют до 4,5% валового внутреннего продукта (ВВП) Российской Федерации [31]. Наряду с черной металлургией одними из ключевых потребителей графитированных электродов являются производители литий-ионных батарей [32]. Однако согласно аналитике Федеральной Антимонопольной Службы Российской Федерации на отечественном рынке наблюдается дефицит графитированных электродов по причине отсутствия производства игольчатого кокса [33].

Состояние рынка черной металлургии косвенно отражает величину потребления игольчатого кокса отечественной тяжелой промышленностью. Динамика объемов производства основных видов продукции черной металлургии в России в 2010-2020 гг. представлена на Рисунке 1.1.

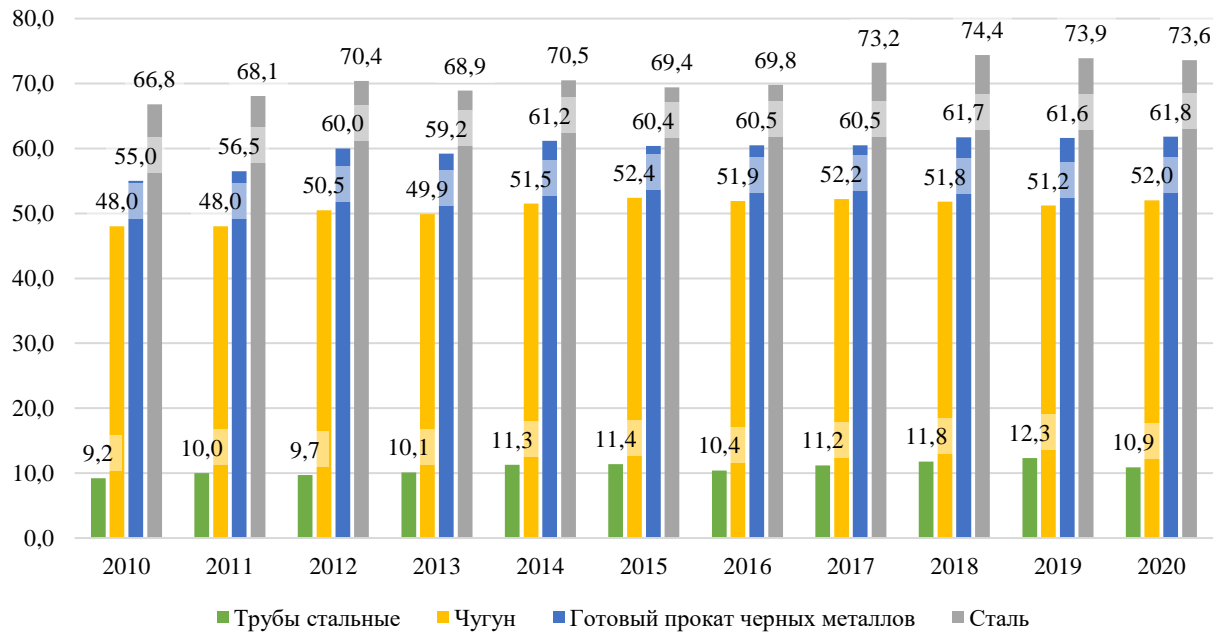


Рисунок 1.1 – Динамика объемов производства основных видов продукции черной металлургии в России в 2010-2020 гг., млн т [34, 35]

Как видно на Рисунке 1.1, наиболее высокие темпы прироста объемов производства продукции черной металлургии наблюдаются до 2013 г., а после этого периода динамика приобретает скачкообразный характер, поскольку с 2013 г. Китай увеличил объем производства стали, спровоцировав падение цен на металлопродукцию, что позволило китайским производителям резко повысить объемы экспорта черных металлов [36]. К тому же, ужесточение экологического законодательства в этой стране в значительной степени сократило объемы производства игольчатого кокса, дефицит которого спровоцировал рост цен на данную продукцию не только в Китае, но и за рубежом, что не могло не сказаться также и на российской металлургии [37, 38].

К тому же, в России отсутствуют объемы мощностей производства игольчатого кокса, которые могли бы конкурировать с зарубежными производителями. Так, мировое производство игольчатого кокса сконцентрировано в таких странах, как США, Великобритания, Япония и Китай [39, 40]. В Таблице 1.2 указаны основные производители игольчатого кокса в мире.

Таблица 1.2 – Основные производители игольчатого кокса в мире [39, 40]

| Компания-производитель | Мощность, тыс. т/г | Тип кокса | Страна |
|------------------------|--------------------|-----------|---------------------|
| ConocoPhillipsLimited | 410 | нефтяной | Великобритания, США |
| SeadriftCoke L. P. | 150 | нефтяной | США |
| C-Chem Co Ltd. | 90 | угольный | Япония |
| MitsubishiChemCorp. | 70 | угольный | Япония |
| КОА | 80 | нефтяной | Япония |
| Petrocoke (JOMO) | 80 | нефтяной | Япония |
| Shandong Yiwei | 1 200 | угольный | Китай |
| Итого | 2 080 | | |

В настоящий момент в России отсутствует производство игольчатого кокса. Ведется строительство единственного производства в России игольчатого кокса в городе Омск с выходом к 2024 г. на мощность 35 тыс. т/г. Группа компаний «ЭПМ» является основным потребителем игольчатого кокса в РФ. Согласно прогнозам, к 2025 г. спрос на российском рынке игольчатого кокса составит 150 тыс. т при ежегодном темпе роста на 15-20% [41].

Отсюда напрашивается очевидный вывод о том, что развитие производства игольчатого кокса в России имеет под собой не только технологическое, но и стратегическое значение. Снижение импортозависимости в этом виде деятельности позволит достичь большей независимости в области черной металлургии, которая, в свою очередь является ключевым звеном в производственной цепочке видов деятельности, составляющих в структуре ВВП нашей страны 58% [30].

В промышленности существует три варианта аппаратного оформления процесса коксования: периодическое коксование в коксовых кубах, непрерывное коксование и полунепрерывное (замедленное) коксование. Среди представленных вариантов процесс замедленного коксования является наиболее рентабельной и перспективной технологией по переработке нефтяных остатков и среди прочих процессов получил наибольшее распространение [42].

На сегодняшний день выделяют следующие виды промышленных процессов коксования:

1. Замедленное коксование – процесс переработки тяжелых нефтяных остатков, при котором жидкое сырье непрерывно подается в реактор, а выгрузка твердого продукта (кокса) производится периодически.

2. Флюид-кокинг – коксование, при котором используется метод псевдооживленных твердых частиц, как в процессе каталитического крекинга в псевдооживленном слое, за исключением того, что катализатор не используется.

3. Флексикокинг – вариант флюид-кокинга с подачей газа в реактор.

4. Кальцинирование – процесс высокотемпературной обработки сырого кокса с целью уменьшения содержания летучих веществ [43].

Исследователями ИНХС РАН и МГУ представлен способ получения кокса с пониженным содержанием серы, при котором углеводородное сырье, смешанное с катализатором, взятым в количестве 0,05-1,00% масс. по отношению к сырью, и поверхностно-активным веществом (ПАВ) – солью четвертичного аммония, взятой в количестве 0,1-4,0% масс. по отношению к сырью, предварительно окисляется газообразным или жидким окислителем. Как заявляют авторы патента, данный вариант процесса коксования позволяет упростить и удешевить получение кокса с пониженным содержанием серы. Технологические параметры данного варианта коксования представлены в Таблице 1.3 [44].

Таблица 1.3 – Технологический режим процесса получения кокса с пониженным содержанием серы [44]

| Параметр | Значение |
|--------------------------|---|
| Окисление | |
| Температура, °С | 40-200 |
| Давление, атм | 1-20 |
| Длительность процесса, ч | 1-6 |
| Катализатор | (NH ₄) ₂ MoO ₄ , MoO ₃ , (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ , H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ , (NH ₄) ₂ WO ₄ , H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ , WO ₃ |
| Окислитель | H ₂ O ₂ , C ₄ H ₁₀ O ₂ , CH ₃ COOH, HCOOH, кислород, воздух |
| Коксование | |
| Температура, °С | 420-560 |
| Длительность процесса, ч | 1,5-3,5 |

Также исследователями Saudi Arabian Oil Company предложен вариант получения игольчатого кокса путем смешения ароматических кубовых остатков из комплекса извлечения ароматических соединений с полимерными материалами ароматических структур (например, полистирол) в отношении до 20% масс. по отношению к сырью с добавлением гомогенных катализаторов ацетилацетонат молибдена и гексакарбонил молибдена. Данный вариант коксования позволяет получить 24,7% масс. кокса, 45,4% масс. дистиллята и 29,9% масс. газа.

Технологический режим процесса коксования ароматических кубовых остатков с полимерными материалами ароматических структур представлен в Таблице 1.4 [45].

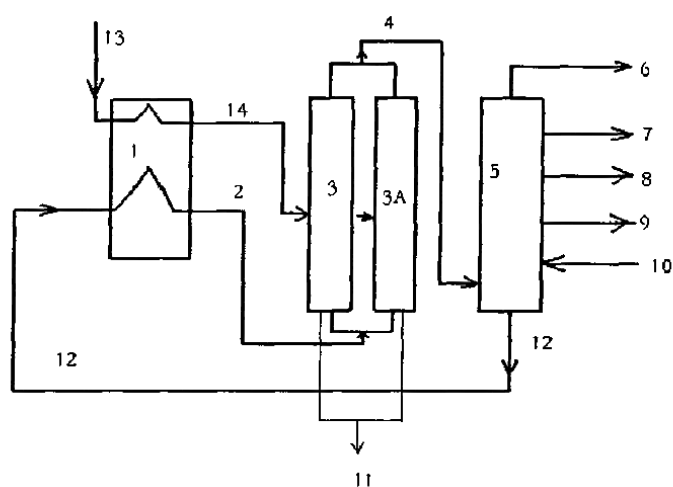
Таблица 1.4 – Технологический режим процесса коксования ароматических кубовых остатков с полимерными материалами ароматических структур [45]

| Параметр | Значение |
|-----------------|----------|
| Температура, °С | 467 |
| Давление, МПа | 4,2 |

Продолжение Таблицы 1.4

| Параметр | Значение |
|----------------------------------|--|
| Длительность процесса, ч | 5,3 |
| Катализатор | ацетилацетонат молибдена, гексакарбонил молибдена |
| Массовое отношение полимер:сырье | 1:9 |

Исследователями из China Petroleum and Chemical Corp и Sinopec Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals способ производства игольчатого кокса путем подачи шламового масла флюид-каталитического крекинга (FCC) с верха колонны коксования, контактируемого с высокотемпературным нефтяным газом, что позволяет сократить время коксования сырья. Технологическая схема получения игольчатого кокса данным способом представлена на Рисунке 1.2 [46].



1 – технологическая печь; 2, 12 – кубовый остаток коксования;
3, 3А – реакторы замедленного коксования; 4 – нефтяной газ; 5 – колонна фракционирования дистиллятов коксования; 6 – коксовые газы; 7 – фракция $C_5-180\text{ }^\circ\text{C}$; 8 – фракция $180-350\text{ }^\circ\text{C}$; 9 – фракция $350-400\text{ }^\circ\text{C}$; 10 – нефтяной газ с колонны коксования; 11 – кокс; 13, 14 – шламовое масло FCC

Рисунок 1.2 – Технологическая схема получения игольчатого кокса путем контактирования шламового масла FCC с высокотемпературным нефтяным газом [46]

Также в Таблице 1.5 приведены разработки и результаты исследований, позволяющие повысить эффективность работы установок замедленного коксования.

Таблица 1.5 – Перечень разработок и исследований, повышающих эффективность работы установок замедленного коксования

| Наименование разработки и/или исследования | Технологический эффект разработки и/или исследования | Ссылки |
|--|---|--------|
| Способ и комплекс транспортировки раскаленного кокса от коксовых печей к установке сухого тушения кокса (УСТК) | возможность приема и передачи раскаленного кокса от коксовых батарей, обладающих разными типоразмерами и имеющих разные объемы камер коксования на УСТК; упрощение конструкции; повышение эксплуатационной надежности | [47] |
| Дверь коксовой печи | уменьшение перегрева и увеличение срока службы пружин | [48] |
| Способ очистки коксового газа от аммиака круговым фосфатным способом | повышение качества очистки коксового газа и снижение расхода используемого раствора для очистки за счет увеличения массообмена | [49] |
| Экологическая оценка целесообразности выделения водорода из коксового газа | снижение удельного расхода коксового газа на получение 1 кг кокса за счет выделения водорода, уменьшающего теплотворную способность | [50] |
| Микробное удаление серы из нефтяного кокса | снижение содержания серы на 92% от его общего количества за счет ионообменных реакций | [51] |

Производство игольчатого кокса в России позволит не только снизить его дефицит на внутреннем рынке, но и покрыть потребности предприятия черной металлургии в данном продукте как компоненте графитированного электрода, применяемого в электродуговых печах. Также следует принять во внимание, что производство игольчатого кокса в России является не только технической и технологической задачей, но и стратегической, учитывая, что основными зарубежными производителями и поставщиками помимо Китая являются западные и японские компании.

Для этого российским предприятиям нефтеперерабатывающей промышленности необходимо решить ряд следующих задач:

1) освоить имеющуюся сырьевую базу в виде тяжелых нефтяных остатков каталитических производств;

2) разработать технологию новых УЗК либо модернизировать существующие с учетом описанных в данной работе особенностей производства игольчатого кокса;

3) разработать логистическую модель, связанную с конструированием УЗК, а также реализацией производимого на данных установках игольчатого кокса.

К тому же, производство игольчатого кокса позволит освоить предприятиям нефтеперерабатывающей промышленности незанятую отечественными производителями нишу, повысив операционную и финансовую эффективность нефтеперерабатывающих заводов.

Таким образом, как было отмечено ранее, производство игольчатого кокса имеет большое значение как в плане технической и технологической модернизации предприятий нефтеперерабатывающей промышленности, позволяя повысить глубину переработки за счет использования тяжелых нефтяных остатков каталитического производства, так и стратегическое значение, позволяя снизить зависимость от импортных поставок данного вида продукции.

1.1.2 Сравнительные характеристики нефтяного и каменноугольного сырья и коксов на его основе

Основным назначением процесса замедленного коксования является получение кокса. Вид получаемого кокса зависит от сырья. Так, например, использование вакуумных остатков (мазут, гудрон, висбрекинг-остаток и т.д.) позволяет получить электродный кокс, применяемый в выплавке алюминия. Из каталитических остатков (газойлей крекинга каталитических производств)

получают ценный анизотропный игольчатый кокс, применяемый в выплавке стали.

Также помимо кокса получают малоценный газ, используемый чаще всего на собственные нужды (топливо), и дистилляты низкого качества, направляемые на гидроочистку и каталитические процессы с целью получения компонентов товарных моторных топлив (бензин, реактивное топливо, дизельное топливо) [52].

Физико-химические характеристики сырья процессов коксования приведены в Таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Физико-химические характеристики сырья процесса коксования

| Показатель | Гудрон [53] | Декантойль [54] |
|--|--------------|-----------------|
| Плотность при 20 °С, кг/м ³ | 979,2-1001,0 | 1043,3 |
| Содержание серы, % масс. | 2,06-3,18 | 0,12 |
| Коксуемость, % масс. | 12,7-15,9 | 5,8 |
| Групповой УВ состав, % масс.: | | |
| парафино-нафтеновые УВ | 14,9 | 19,9 |
| ароматические УВ | 72,6 | 72,9 |
| асфальтены и тяжелые смолы | 12,5 | 7,2 |

Однако существуют технологии, которые позволяют расширить сырьевую базу для процессов коксования, например, за счет угольной шихты, получаемой путем смешения каменноугольного сырья, взятого в количестве 60,0-93,5% масс., и нефтяного кокса, взятого в количестве 6,5-40,0% масс. [55] [56]. Также было замечено, что при повышении содержания нефтяного кокса в шихте увеличивается ее температура возгорания, температура выгорания и скорость потери массы при нагреве [57].

Поскольку существуют различия как в физико-химических характеристиках исходного сырья коксования, так и в технологии коксования в зависимости от вида сырья, то по физико-химическим характеристикам будут отличаться и сами коксы [58, 59].

Физико-химические характеристики коксов на основе различных видов сырья приведены в Таблице 1.7.

Таблица 1.7 – Физико-химические характеристики коксов на основе различных видов сырья

| Показатель | Нефтяной кокс из атмосферно-вакуумных остатков [60] | Нефтяной кокс из декантояля [61] |
|-------------------------------|---|----------------------------------|
| Содержание серы, % масс. | 6,00 | 1,70 |
| Зольность, % масс. | 3,10 | 0,09 |
| Механические примеси, % масс. | 1,80 | 0,28 |
| Выход летучих, % масс. | 11,90 | 9,90 |

Как видно из Таблицы 1.7, по показателям качества отличаются между собой не только виды сырья процесса коксования, но и полученные из них нефтяные коксы. При возможных равных выходах летучих веществ их теплотворная способность будет отличаться не так существенно при сравнении нефтяного и каменноугольного сырья [62], и составляет 27-34 МДж/кг [60, 63]. Тем не менее исследования показывают, что наибольшей теплотворной способностью обладают нефтяные коксы [64].

К тому же, каменноугольное сырье подвергается выветриванию в течение всего цикла от добычи до транспортировки и переработки, что влияет на свойства каменноугольного кокса следующим образом: повышается содержание влаги, зольность, значительно снижается текучесть [65].

Кокс, полученный из пека ожигенного каменного угля, имеет следующее распределение оптической микроструктуры: мозаичная – 26,15%, грубая волокнистая – 0,77%, тонковолокнистая – 31,54%, листовая – 41,54% [66]. Образование мозаичной структуры можно объяснить схлопыванием пор углеродных материалов, вызванным высокой температурой [67]. Однако совместная карбонизация каменноугольных пеков высокой температуры (КПВТ), взятых в количестве 15% масс. в смеси с каменноугольными пеками

низкой и средней температуры (КПНСТ), позволяет получить кокс с содержанием волокнистой структуры 50% масс. за счет увеличения ароматических углеводородов с 2-4 кольцами. Кроме того, увеличение доли КПВТ в смеси с КПНСТ позволяет снизить среднее удельное сопротивление с 167,55 мкОм·м до 144,5 мкОм·м [68].

Что касается взрывопожароопасности коксов, полученных из различных видов сырья, то угольный кокс имеет более высокую температуру самовоспламенения, чем нефтяной кокс, что обуславливает более безопасное хранение последнего [69].

Особенностью получения кокса игольчатой структуры является предъявляемые требования к сырью: оно должно иметь высокое содержание ароматических углеводородов и низкое содержание серы. Ввиду своего химического состава, наиболее подходящим сырьем для получения игольчатого кокса является тяжелый газойль каталитического крекинга, позволяющий получить структуру с высокой степенью анизотропии и большой выход целевого продукта [70].

1.2 Закономерности процесса карбонизации индивидуальных углеводородов и углеводородных смесей

Процесс карбонизации индивидуальных углеводородов и углеводородных смесей тесно связан со структуризацией нефтяного углерода. Так наибольшее количество исследований, посвященных данному аспекту, встречается у авторов: Гимаева Р.Н. [71], Кудашевой Ф.Х. [72], Хайбуллина А.А. [73], Мухамедзяновой А.А. [74], Зольникова В.В. [75], Сингер Л.С. [76], Льюис И.Г. [77] [78] и др. Особенности тонкой структуры кокса в процессах формирования углеродных материалов и высокотемпературного обессеривания описаны в монографиях Ахметова М.М. [79] и Биктимировой Т.А. [80]. Первыми из отечественных ученых, заложившими научные основы

промышленного производства нефтяного кокса, стали Красюков А.Ф. [81] и Сюняев З.И. [82].

Впервые в начале 1960-х годов мезофазы как жидкокристаллические сферические образования были открыты и изложены в работах Брукса Г.Д. и Тэйлора Г.Х. [83]. Особенности образования мезофазы описаны в работах авторов: Кудашева Ф.Х. [72], Хайбуллин А.А. [73], Гимаев Р.Н. [84]. Физическо-химические аспекты формирования мезофазы подробно описываются в работах Чувирова А.Н., Лебедева Ю.С. [85], Запорина В.П. [86], Кумара С., Шриваставы М. (Индия) [87], Гонга Ч. (Китай) [88], Кима Дж.-Дж. (Южная Корея) [89], Фичиато Ф. (Индонезия) [90] и Масуо Т. (Япония) [91, 92].

Технологические аспекты графитации твердых продуктов термолиза НДС описаны в работах авторами: Сладков А.А., Никулин Ю.Н. [93], Конкин А.А. [94] – и систематизированы Фиалковым А.С. [95]. Особенности клеточного эффекта изложены в работах авторов: Мартемьянов В.С. [96], Валявин Г.Г. [97].

Смолы и асфальтены как часть нефтяных дисперсных систем (НДС) рассмотрены в трудах Андреевой Л.Н. [98].

Кинетика процесса термолиза НДС описана в работах Жаворонкова А.П. [99], а термодинамика – Жорова Ю.М. [100]. Кинетический компенсационный эффект процесса термолиза НДС описан авторами: Валявин Г.Г., Валявин К.Г. [97], Доломатов М.Ю. [101-104], Артамонова Е.В. [105]. Ряд фундаментальных работ, посвященных исследованию механизмов процессов термолиза индивидуальных углеводородов описаны авторами: Степухович А.Д. [106], Магарил Р.З. [107], Стэйн С.Э. [108], Григоровская В.А. [109, 110], Берлин А.А. [111].

Вискозиметрические характеристики НДС и их влияние на процесс коксования были изучены и описаны в работах Зиннуровым Э.Х. [112], а

влияние давления на выход кокса – Равиловым И.М. [113], Гладышевым Г.П. и Поповым В.А. [114].

Ряд фундаментальных работ, посвященных исследованию механизмов процессов термолиза многокомпонентных углеводородных систем с целью получения высокоструктурированных углеродов, в т.ч. игольчатого кокса и мезофазных пеков, и их технологическим аспектам, описаны авторами: Губайдуллин В.З., Стриженова Л.Е., Каримова Л.Г. [71], Ахметов М.М. [79], Биктимирова Т.Г. [80], Лебедев Ю.А., Чувывров А.Н. [85], Мелешко А.И., Половников С.П. [115], Шельченко В.М., Фрязинов В.В. [116], Хайрудинов И.Р., Гаскаров Н.С. [84], Долматов Л.В. [117], Суюнов С.А., Ахметов С.А. [97], Морозов А.Н. [118], Семчиков Ю.Д. [119], Унгер Ф.Г., Варфоломеев Д.Ф. [120, 121], Панков В.С., Слонимский Г.С. [122].

Нефтяной кокс представляет собой композицию углеродных наночастиц различной аллотропной модификации [95, 115]: алмазоподобной sp^3 и графитоподобной sp^2 структуры [80, 93].

На структуру игольчатого кокса, получаемого в процессе термолиза НДС, оказывает влияние степень равновесности процесса [116]. Так, слишком быстрый нагрев реакционной зоны может формировать структуру мезофазы игольчатого кокса медленнее, чем будут происходить деструктивные процессы, что, в свою очередь, может нарушить равновесный фазовый переход структурных единиц системы из жидкого состояния в твердое, что связано с ускоренным разрывом химических связей [96, 105]. К тому же, процесс дегидрополикондесации (ДГП) протекает при температурах 380-430 °С, за счет чего обеспечивается равновесное протекание процесса, в ходе которого структурные единицы системы успевают перестраиваться [84]. Таким образом, удается достичь необходимого уровня пластичности высокоструктурированного углеродного материала и снизить число образуемых в ходе процесса термолиза НДС карбоидных структур [74, 117].

1.2.1 Особенности кинетики и механизма процесса термоконденсации индивидуальных углеводородов, входящих в состав нефтяных и каменноугольных фракций

В настоящее время имеются исследования, детально описывающие превращения различных классов индивидуальных углеводородов в процессе термолиза [106, 123]. Однако сложность процесса термолиза, обусловленная полидисперсностью тяжелого нефтяного сырья, а также отсутствием исчерпывающей информации о его составе и структуре, оставляет открытой проблему промышленного производства высокоструктурированного углерода с заданными свойствами [94, 107].

Термолиз органических углеводородов происходит при превышении кинетической энергии теплового движения молекул энергии химической связи. Унгером Ф.Г. и Андреевой Л.Н. приведены подробные данные по значениям энергий разрыва (гомолитической диссоциации) связей индивидуальных углеводородов и гетероатомных соединений [98].

На примере карбонизации антрацена в вакууме при температуре 450 °С было замечено образование олигомеров полиантрацена [109, 110] (Рисунок 1.3).

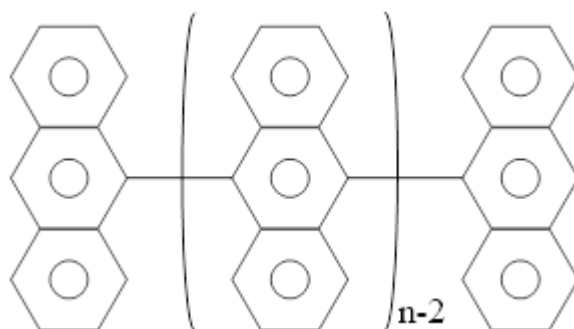


Рисунок 1.3 – Олигомеры полиантрацена

Аналогичные структуры образуют полисопряженные олигомеры, бензол и нафталин. В ходе ДГП всегда выделяется водород, метан, этан, олефины [76, 108].

Григоровской В.А. и Берлиным А.А. были установлены следующие закономерности олигомеризации при ДГП полисопряженных систем:

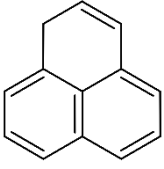
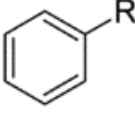
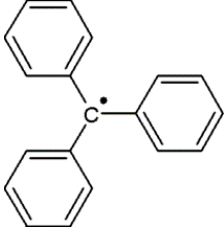
1. Наблюдается корреляция между количеством газа, образующегося в процессе ДГП, и величиной сродства к метану, потенциалом ионизации (ПИ) и энергией перехода (ЭП) на первую свободную молекулярную орбиту [111].

2. Подобная корреляция наблюдается и для выхода олигомеров, величина которой коррелирует также и с прочностью С-Н связи. К тому же, среднечисловая молекулярная масса олигомеров составляет всего 600-1500 а.е.м. [109].

3. Парамагнитные центры (ПМЦ) способны оказывать каталитическое действие, т.е. ускорять процесс конденсации ароматических соединений. Однако, сшивка молекулярных зародышей мезофазы в беспорядочном направлении, возникающей в результате автокаталитического эффекта, усложняет процесс получения кокса высокого качества [110].

Радикально-цепной механизм, по которому протекает процесс термолиза и карбонизации, обуславливает структуру, конформацию и реакционную способность свободных радикалов, определяющих, в свою очередь, как процесс коксования, так и структуру нефтяного кокса. Так, соединения, дающие стабильные плоские свободные радикалы, способны к образованию графита с хорошо упорядоченной структурой. И, наоборот, соединения, дающие нестабильные либо промежуточные неплоские радикалы, образуют графит с плохо упорядоченной структурой [124, 125]. Примеры радикалов приведены в Таблице 1.8.

Таблица 1.8 – Примеры радикалов сырья процессов коксования

| Тип радикала | Наименование | Структура | Ссылки |
|----------------------------|---------------|---|--------|
| Стабильный плоский | Феналенил |  | [126] |
| Нестабильный | Фенил |  | [125] |
| Промежуточный неплоский | Трифенилметил |  | [127] |

Таким образом, радикалы, а именно их структура, является ключевым фактором в процессе коксования и формировании структуры кокса.

1.2.2 Особенности процесса карбонизации многокомпонентных углеводородных смесей

Процесс термолиза многокомпонентных углеводородных систем включает две последующие стадии:

1. Разложение молекул со слабой химической связью, которое по тепловому эффекту является эндотермическим и протекает при температуре 180-200 °С [94]. В процессе данного разложения образуются различные короткоживущие и стабильные свободные радикалы, а также гомологи углеводородов этиленового и метанового рядов. Данная стадия характерна как для парафино-нафтеновых, так и для ароматических углеводородов [111].

2. Дегидрополиконденсация (ДГП) ароматических углеводородов, сопровождающееся «уплотнением» аренов и образованием полициклических ароматических структур [93]. Тепловой эффект – экзотермический, протекает

при температурах 400-450 °С [109]. Эта стадия также носит название «карбонизация», т.е. накопление соединений с повышенным содержанием атомов углерода [77].

Наиболее активные исследования по образованию «зародышей» игольчатого кокса – полициклических ароматических углеводородов – велись с 1928 по 1970 гг. такими учеными, как Тиличев М.Д. [123], Саханов А.Н. [128], Обрядчиков С.Н. [129], Смидович Е.В. [130], Красюков А.Ф. [81], Левинтер М.Е. [131]. Тиличевым М.Д. и Сахановым А.Н., изучавшими механизм и кинетику термического разложения нефтяных остатков и их групповых компонентов [123, 128], была предложена следующая схема образования карбоидов в жидкой фазе (рисунок 1.4).

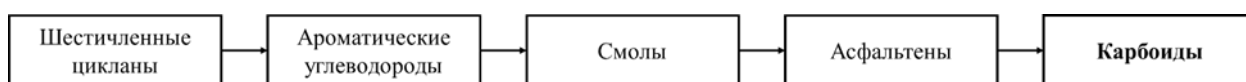


Рисунок 1.4 – Схема образования карбоидов в жидкой фазе

Увеличение содержания ароматических компонентов в сырье увеличивает выход кокса в процессе термолиза [130], из чего следует, что высокоароматизированное сырье, например, газойли каталитического крекинга, также именуемые декантойлями, являются наилучшим для получения игольчатого кокса. Кроме того, ароматические углеводороды могут образовываться и при крекинге парафинов через непредельные углеводороды, например, по реакции Дильса-Альдера [132, 133]. Поскольку система является сложной и многокомпонентной, Обрядчиков С.Н. учел, что при крекинге отдельных групп углеводородов карбоиды образуются медленнее, чем при крекинге их смесей, а их смесь оказывает синергический эффект [129].

Тиличев М.Д. при исследовании крекинга отдельных индивидуальных углеводородов, описал образование карбоидов из ароматических углеводородов с разветвленными алкильными группами многоканальной схемой (Рисунок 1.5) [123].

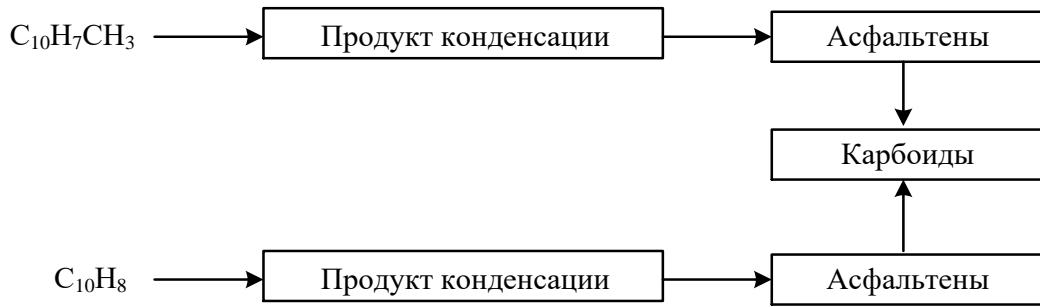


Рисунок 1.5 – Схема образования карбоидов по Тиличеву на примере термолиза нафталина и метилнафталина

Красюковым А.Ф. и Левинтером М.Е. были рассчитаны энергии активации коксования масел, смол и асфальтенов, значения которых составляют 201,0-209,5 кДж/моль, 134,1-146,0 кДж/моль и 63,0-108,1 кДж/моль соответственно [81, 131].

Также Доломатовым М.Ю., Равиловым И.Н., Биктимировой Т.Г. на основе экспериментальных данных по исследованию кинетики термолиза остатков мангышлакской, котуртепинской и западносибирской нефтей была разработана кинетическая схема образования кокса при термолизе нефтяных остатков в интервале температур от 440 до 500 °С и давлении до 5,1 МПа, учитывающая растворяющую способность дисперсной среды (Рисунок 1.6) [134].

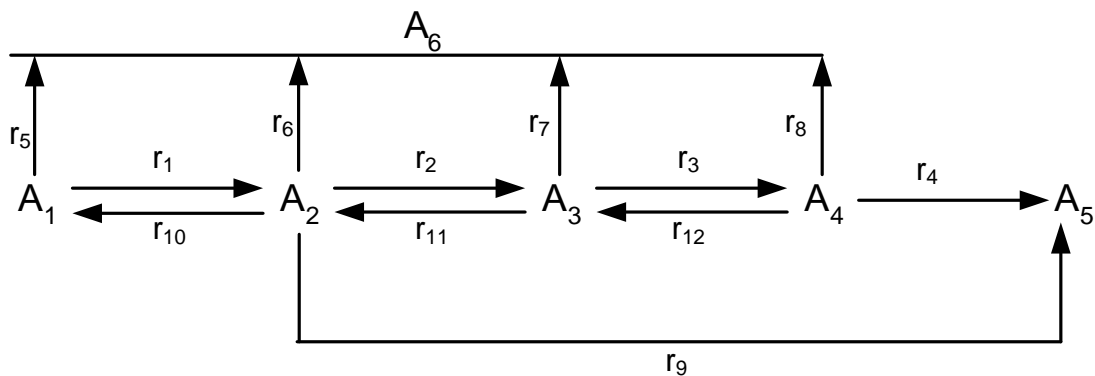


Рисунок 1.6 – Кинетическая схема образования кокса при термолизе нефтяных остатков

На Рисунке 1.6 приведены следующие обозначения:

i – номер A_i -го компонента ($i = 1 \div 6$) соответственно для масел, полициклических углеводородов, смол, асфальтенов, карбоидов и летучих соответственно;

r_j и j – скорости и номера отдельных реакций (прямых и обратных) по направлениям превращения.

Сырье процесса получения игольчатого кокса должно характеризоваться высоким содержанием ароматических углеводородов для возможности начала образования мезофазы. Причем высоким содержанием ароматических углеводородов обладают декантоили процессов каталитического крекинга [135, 136].

В ходе коксования температура поддерживается на одном уровне, а целевой процесс ДГП носит экзотермический характер. Поэтому непрерывная подача энергии смещает баланс процесса в сторону сырья. Однако большее содержание алкильных групп в ароматических углеводородах смещает этот баланс в сторону образования продуктов за счет поглощения тепла эндотермическими процессами крекинга боковых цепей [137].

Таким образом, наиболее лучшим сырьем для получения игольчатого кокса является многокомпонентная смесь, состоящая преимущественно из ароматических углеводородов.

1.2.3 Особенности формирования жидкокристаллической мезофазы при термолизе индивидуальных углеводородов и многокомпонентных углеводородных смесей

Огромное влияние на возможности получения углерода с заданной степенью графитизации оказало открытие Бруксом Г.Д. и Тейлором Г.Х. в 1965 г. мезофазных превращений [138]. Мезофаза – это жидкие кристаллы, возникающие в процессе карбонизации пеков, остатков и индивидуальных

ароматических углеводородов, и определяет степень графитизации вещества [101, 102].

Различают три типа мезофазы [77, 78]:

- нерастворимая в кипящем хинолине в виде сфероидов, содержащая около 2% водорода;
- нерастворимая в кипящем пиридине;
- нерастворимая в кипящем хинолине и содержащая около 3% водорода.

Мезофаза имеет высокую плотность и парамагнетизм. Мезофазе предшествует так называемая β -фракция, растворимая в хинолине, но нерастворимая в бензоле. Энергия активации образования мезофазы обычно составляет 140-240 кДж/моль [83, 85].

По мнению Льюиса И.Г., для образования мезофазы из дискообразной молекулы требуется критическое число бензольных ядер, достигаемое за счет соотношения длины молекулы к ее диаметру $\geq 5,44:1$ [77, 78]. Это возможно при содержании в молекуле не меньше 10 ароматических колец. При содержании в полициклической ароматике более 15 бензольных колец образование мезофазы невозможно из-за высокой температуры плавления [85]. Таким образом, для образования мезофазы требуется содержание в ароматических углеводородах от 10 до 15 бензольных колец. Также частичная гидрогенизация ароматических углеводородов способствует увеличению выхода кокса анизотропной структуры.

Коксы даже в аморфном состоянии содержат наночастицы графитовых кристаллитов [94]. Рентгеноструктурный анализ методом малоуглового рентгеновского рассеяния позволяет определить межплоскостное расстояние между двумерными плоскостями (d_{002}), продольный и поперечный диаметр кристаллита (L_a , L_c) [95]. Структура нанокристаллита нефтяного кокса приведена на Рисунке 1.7 [93].

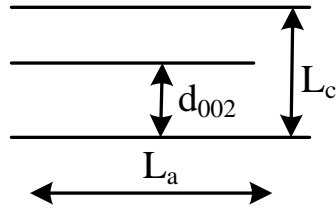
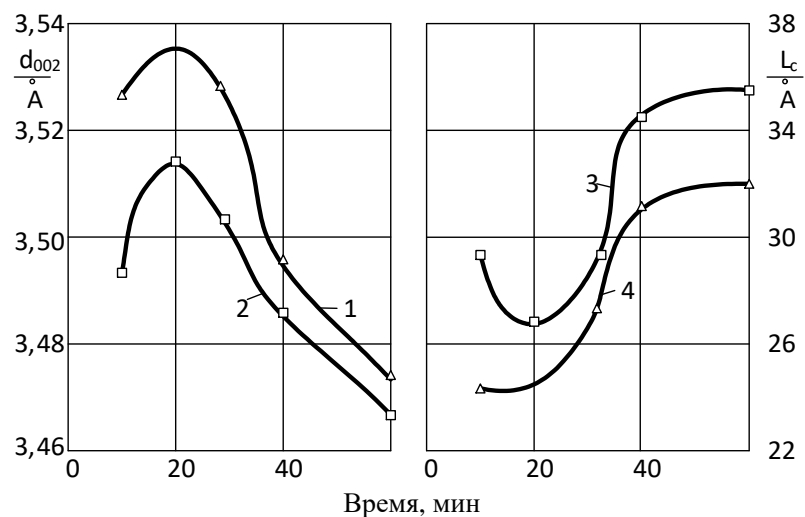


Рисунок 1.7 – Структура нанокристаллита нефтяного кокса

На начальной стадии карбонизации нанокристаллиты кокса обладают следующими структурными параметрами: d_{002} – 3,4-3,7 Å, для L_a , L_c от 26 до 40 Å [80]. Однако результаты, полученные данным методом, описывают структурные характеристики отдельных кристаллов, а не углеродной массы в целом, поскольку у одного только карбина известно более пяти различных модификаций [93]. Также величина параметра d_{002} нелинейно зависит от содержания кислорода в исходном сырье. По мере углубления процесса термолиза происходит уменьшение межплоскостного расстояния d_{002} и увеличение поперечного диаметра L_c кристаллита карбоида (Рисунок 1.8) [134].



давление, МПа: 1, 4 – 2,6; 2, 3 – 5,1

Рисунок 1.8 – Изменение межплоскостного расстояния (d_{002}) и размеров кристаллитов карбоидов (L_c), полученных термолизом гудрона западносибирской нефти при 470 °С

Такая динамика изменения структурных параметров связана с тем, что изначально формируются мицеллярные и жидкокристаллические структуры, образованные путем рекомбинации первичных и вторичных асфальтенов. Скорость рекомбинации возрастает по мере накопления свободных радикалов, которые делают структуру карбоидов более упорядоченной. Затем пластификация увеличивает подвижность высокомолекулярных цепей карбен-карбоидов за счет внедрения низкомолекулярных пластификаторов. За счет наночастиц карбоидов происходит сдвиг углеводородных слоев, что облегчает взаимное упорядочение слоев.

В 1961 г. Йен Т. предложил пачечную модель наночастиц асфальтенов, в которой каждая из «пачек» 4-5 слоев таких частиц (Рисунок 1.9) [139].

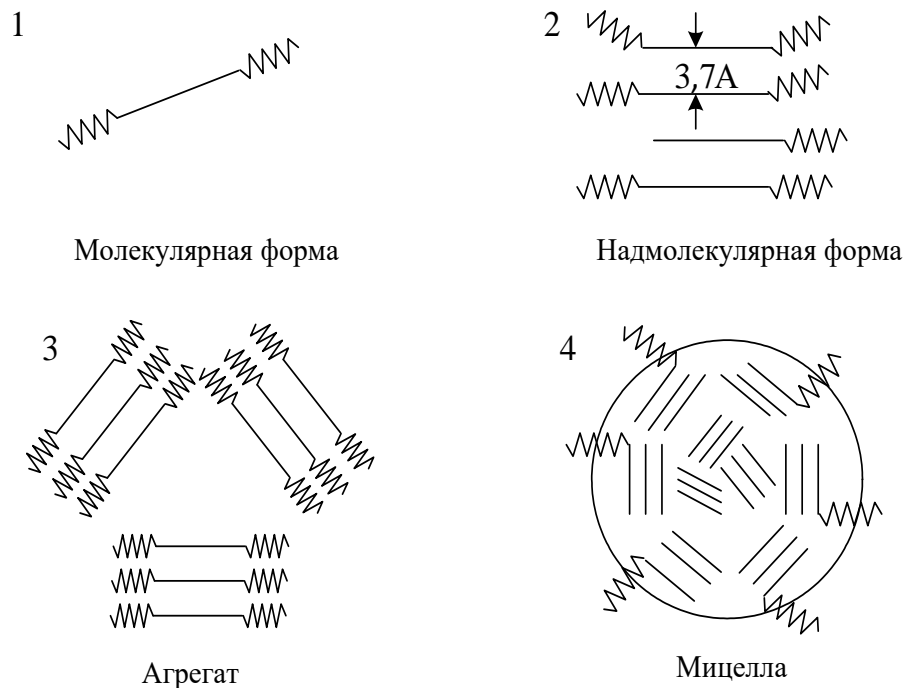
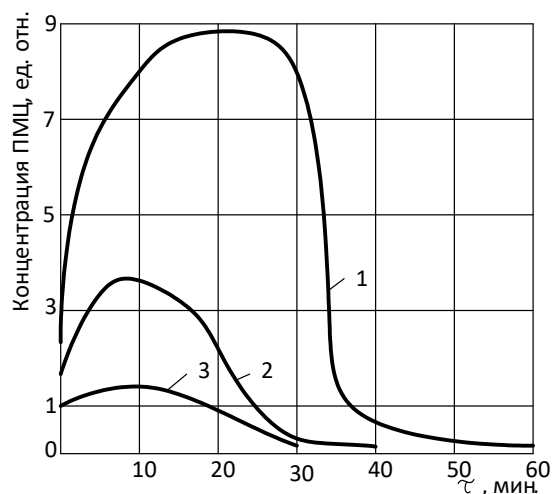


Рисунок 1.9 – Пачечная модель наночастиц асфальтенов по Йену

Изменение концентрации ПМЦ также дает представление о формировании структуры кокса во время карбонизации (Рисунок 1.10) [140].



давление, МПа: 1 – 0,5; 2 – 2,5; 3 – 5,1; температура – 470 °С

Рисунок 1.10 – Изменение концентрации ПМЦ при различных давлениях

Так, в самом начале процесса наблюдается резкое увеличение концентрации ПМЦ, что говорит о более интенсивном протекании химических процессов внутри матриц меньшего размера. Однако затем укрупнение структур стерически затрудняет рекомбинацию свободных радикалов из-за клеточного эффекта, в результате которого свободные радикалы «схлопываются» в увеличенную матрицу [119]. Аналогичная зависимость изменения концентрации ПМЦ наблюдается и при радикальной полимеризации непредельных соединений [141], коксовании твердого топлива [142] и каменноугольной смолы [143].

Поскольку лимитирующей стадией процесса термолиза является образование молекул необходимой структуры и текучести (подвижности) молекул в реакционной массе [144], то становится очевидным, что при термолизе индивидуальных полициклических ароматических углеводородов образуются различные по структурным параметрам мезофазы, что, в свою очередь, определяет различие в структуре коксов и графитов [145, 146].

В работе [147] было показано, как влияет содержание гептан-растворимых и толуол-нерастворимых компонентов на качество игольчатого кокса, приготовленного из рафинированного каменноугольного пека (РКУП)

при температуре 490 °С и давлении 0,2 Мпа в течение 6 часов, и прокаленного при температуре 1400 °С. РКУП должен содержать не менее 15,9% гептан-растворимых компонентов и не более 12,6% толуол-нерастворимых компонентов, чтобы обеспечить коэффициент термического расширения $0,991 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, истинную плотность 2,1195 г/см³ и более волокнистую микроструктуру (Рисунок 1.11).

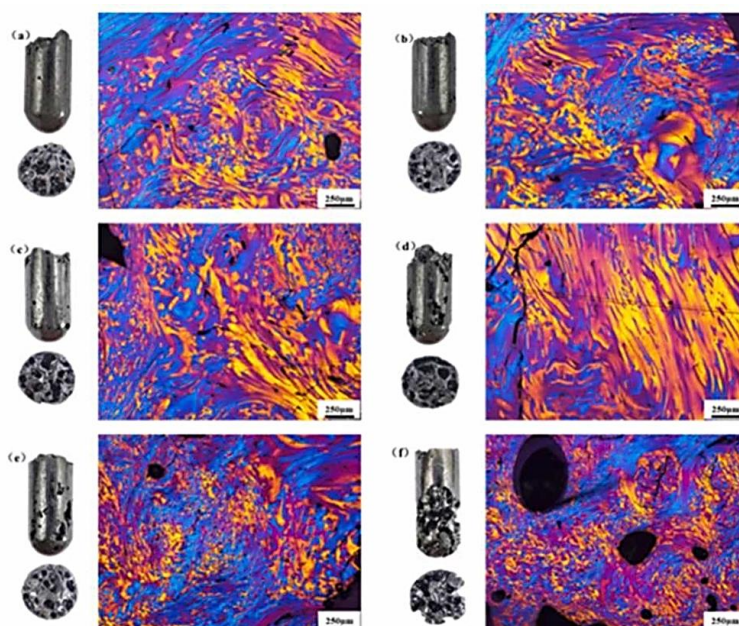


Рисунок 1.11 – Структура игольчатого кокса, полученного из РКУП с содержанием не менее 15,9% гептан-растворимых компонентов и не более 12,6% толуол-нерастворимых компонентов

Добавление очищенной этиленовой смолы в ТГКК для дальнейшей совместной карбонизации также снижает коэффициент термического расширения до $1,62 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, при этом индекс оптической структуры снижается с 0,88 до 0,80 [148]. А добавление пека биомассы в каменноугольный пек позволяет получить игольчатый кокс с коэффициентом термического расширения $0,42 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ и более одноосной структурой благодаря низкой вязкости мезофазных пеков, вызванной увеличением содержания соединений алкильных и нафтеновых групп [149]. Тем не менее

данные методики эффективны не только для улучшения физико-механических характеристик игольчатого кокса, но и для увеличения производительности существующих установок как по сырью, так и по коксу [150].

Вместе с тем, следует обратить внимание, что коллоиды, содержащиеся в низкотемпературной каменноугольной смоле (НКС), не позволяют получить игольчатую структуру кокса. К тому же, кислород в фенолах НКС, преобразующихся преимущественно в группы СОО- [151], вызывает сшивку при вторичном пиролизе и увеличивает расстояние между волокнами в структуре кокса, что усугубляется структурными напряжениями, вызываемыми в процессе прокаливания [152]. Также подобные структурные напряжения вызывают и чрезмерные алкильные активные центры [153].

Лучше всего образуют мезофазы такие углеводороды, как аценафтилен, а также ароматические углеводороды с сопряженными двойными связями. К тому же, для образования мезофазы молекулы должны иметь размеры 6-15 Å и молекулярную массу 150-800 а.е.м. Однако важны не только такие параметры, как размеры молекулы, молекулярная масса и количество бензольных колец, но еще и химизм процесса карбонизации, поскольку именно химические реакции определяют предпосылки для наличия фазового перехода [154].

1.2.4 Влияние реологических характеристик среды и гидродинамики на процессы карбонизации в пилотных и технологических установках

Общей закономерностью кинетики термолиза многокомпонентных углеводородных смесей является низкие скорости реакций, причиной которых является диффузионная кинетика. Поэтому даже при таких высоких температурах процесса, как 550-700 °С, наблюдаются относительные низкие константы скоростей, лежащих в пределах 10^{-2} - 10^{-4} с⁻¹ [116]. Такое происходит ввиду того, что при быстрой ДГП в высоковязкой среде на формирующейся

карбен-карбонидной матрице лимитирующей стадией является диффузионное перемещение низкомолекулярных соединений к активным центрам конденсации, характеризующейся низкой скоростью [120].

Было установлено, что на процесс формирования карбен-карбонидов, и, как следствие, на выход углеродных продуктов термолиза влияет энергия активации вязкого течения. Такая зависимость выражается в виде следующей формулы (1.1) [120, 121]:

$$C_K = \alpha_1 + \beta \cdot E_a \quad (1.1)$$

где C_K – коксумость по Конрадсону, % масс.;

α_1, β – эмпирические константы;

E_a – энергия активации вязкого течения, кДж/моль.

В свою очередь, энергия активации вязкого течения продуктов карбонизации зависит от температуры размягчения T_p (°C) по КиШ следующим образом (1.2):

$$E_a = \gamma_1 + \gamma_2 \cdot T_p \quad (1.2)$$

где γ_1, γ_2 – эмпирические константы, постоянные для данной системы.

Из зависимостей (1.1) и (1.2) можно сделать вывод, что коксумость зависит в конечном счете от температуры размягчения, имея следующее выражение (1.3):

$$C_K = \lambda_1 + \lambda_2 \cdot T_p \quad (1.3)$$

где λ_1, λ_2 – эмпирические константы, постоянные для данной системы.

Так, выведенные зависимости наиболее полным образом отражают влияние природы многокомпонентных углеводородных систем на

коксообразование. Таким образом, на межмолекулярное взаимодействие и, как следствие, на выход углеродных продуктов в процессах ДГП оказывает влияние не только химическая природа исходных компонентов, но и энергия активации вязкого течения [101].

Из всего вышеописанного следует, что быстрый рост вязкости, с одной стороны, увеличивает выход кокса, но, с другой стороны, замедляет образование мезофазы. Объясняется это тем, что при высокой вязкости формируются струйчатые структуры кокса, затрудняющие коалесценцию частиц мезофазы. Поэтому при технологической реализации процессов термолиза важно сохранять вязкость реакционной массы на оптимальном уровне, чтобы она была достаточно пластичной на стадии формирования мезофазы.

1.3 Варианты технологии получения игольчатого кокса и методика контроля его структуры

Механика процесса термолиза с целью получения игольчатого кокса, в т.ч. и марки Super Premium, использующегося в получении графитированного электрода марки Специальный Пропитанный / Ultra-High Power (ЭГСП/UHP), характеризуется переходом сырья из вязко-текучего состояния в упорядоченное пластическое, а затем в упорядоченное твердое струйчатое. Процесс коксования включает в себя стадию получения пеков – продуктов неглубокого термолиза при температурах 490-500 °С, представляющих собой аморфные карбонизированные вещества, качество которых характеризуется температурой плавления. Используются в качестве связующих и пропиточных материалов при изготовлении графитированных электродов [73, 111].

Графитированный электрод получают путем смешения пека и кокса, полученная смесь прессуется, обжигается и графитируется. Поэтому при получении игольчатого кокса с заданными свойствами необходимо учитывать

различные технологические факторы, включая подбор сырья, оптимальной температуры, скорости нагрева реакционной зоны и длительности процесса коксования.

1.3.1 Развитие методик контроля качества игольчатого кокса

Одной из первых методик оценки качества кокса оценка служила визуальная оценка микроструктуры кокса по ГОСТ 26132-84. Согласно этому методу, берется образец кокса, загружается в штабик, поверхность шлифуют и полируют, затем берутся не менее 60 точек для наблюдения в микроскопе под поляризованным светом. После этого каждой точке присваивается балл от 1 до 10 по наблюдаемым характеристикам, рассчитывается средний балл и строится гистограмма по структурным составляющим [155].

Модифицированным методом визуальной оценки качества кокса является метод аналитической сканирующей микроскопии. Высокая точность наблюдений достигается за счет подачи электронного пучка энергии различной величины через исследуемый кокс. Для данной методики оценка кокса в баллах ведется от 1 до 7 [156, 157].

Рентгеноструктурный анализ кокса позволяет получить информацию о таких структурных параметрах кокса, как межплоскостное расстояние (d_{002}), продольный (L_a) и поперечный диаметр (L_c). Суть данного метода заключается в пропускании через исследуемый образец рентгеновских лучей и их дифракции, на основании которой получают информацию о структуре кокса [158, 159].

Также о мере упорядоченности структуры кокса позволяет судить метод спектроскопии комбинационного рассеяния, основанное на измерении дипольного момента, зависящего от степени гибридизации атомов углерода, которая позволяет судить о молекулярной структуре исследуемого образца. Результатом исследования является график зависимости отношения

интенсивности сигналов дефектной и графитизированной структуры от частотного сдвига [160, 161].

Метод определения текстурных характеристик позволяет информацию о размерах микропор путем анализа адсорбции-десорбции изотерм азота при температуре 77 К [162, 163].

Также согласно ГОСТ 4.110-84 следующие эксплуатационные показатели: массовая доля серы (% масс.), выход летучих веществ (% масс.), зольность (% масс.), массовая доля кремния/железа/ванадия (% масс.), массовая доля общей влаги (% масс.), массовая доля мелочи (% масс.), действительная плотность (г/см^3), истираемость (% масс.), окисляемость (% масс.), теплота сгорания (Дж/кг) [164], и в последнее время обрел актуальность такой показатель, как удельное электрическое сопротивление ($\text{Ом}\cdot\text{м}$) [165]. Регламентирование содержания серы связано с тем, что при превышении данного показателя в электродах возникают трещины [166]. Тем не менее, наиболее важным и приоритетным показателем для кокса, в т.ч. и игольчатого, является его микроструктура.

1.3.2 Варианты технологических процессов получения игольчатого кокса

Помимо требований к сырью отличием от технологии получения рядового кокса является технологический режим, при получении игольчатого кокса он более жесткий. Технологический режим процесса замедленного коксования с целью получения игольчатого кокса подбирается исходя из заданных свойств продукта. Т.е. если выбор сырья влияет на вид получаемого кокса, то выбор технологического режима (температуры и длительности коксования) влияет на качество получаемого кокса [81].

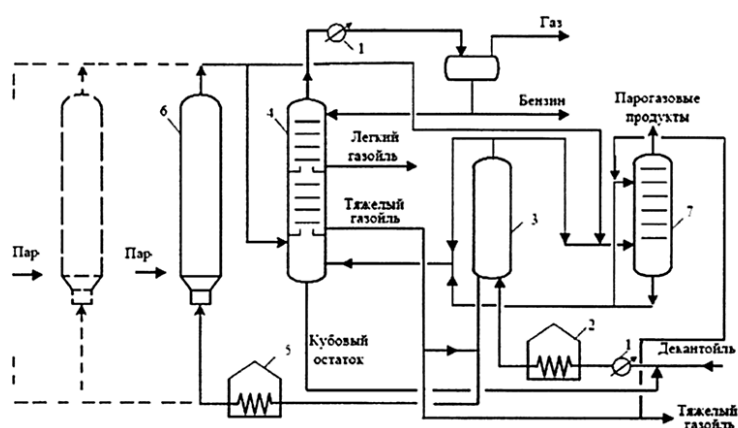
Так, типовые параметры промышленного процесса замедленного коксования имеют следующие значения (Таблица 1.9) [167, 168]:

Таблица 1.9 – Технологический режим процесса замедленного коксования

| Технологический параметр | Значение |
|--|----------|
| Температура, °С | 470-510 |
| Давление, МПа | 0,35 |
| Коэффициент рециркуляции | 1,7-2,2 |
| Время пребывания смеси в реакционной зоне, ч, не менее | 18 |

При разработке конструкции реактора необходимо учитывать соотношение высоты реактора к его диаметру, поскольку огромную роль в формировании волокнистой структуры кокса играет гидродинамика. Конструкция должна обеспечивать направленное движение летучих веществ, образующихся в процессе коксования, с достаточной линейной скоростью [169].

Запориным В.П. и его сотрудниками был разработан вариант процесса замедленного коксования, согласно которому схема процесса выглядит следующим образом (Рисунок 1.12) [170].



- 1 – теплообменник; 2 – реакционно-нагревательная печь для нагрева смеси декантойля с кубовым остатком; 3 – реактор термополиконденсации;
4 – ректификационная колонна; 5 – реакционно-нагревательная печь для нагрева вторичного сырья; 6 – коксовая камера; 7 – абсорбер

Рисунок 1.12 – Принципиальная технологическая схема процесса замедленного коксования для получения игольчатого кокса

Для увеличения механической прочности декантойль смешивают с экстрактом фурфурольной очистки масляного производства (ЭФО). Добавление ЭФО до 40% масс. увеличивает механическую прочность игольчатого кокса с 32 до 65 кг/см² [171].

Кантюковым Д.Т. и Хаматшиным Р.А. предложен вариант коксования, при котором исходное сырье представляет из себя смесь тяжелой смолы пиролиза (ТСП) и тяжелого газойля каталитического крекинга (ТГКК), предварительно подогретой до 260-340 °С и давления 0,2-0,4 МПа с последующим разделением на легкую и тяжелую части, которые подвергаются термической обработке при различных условиях. Схема данного варианта процесса замедленного коксования представлена на Рисунке 1.13 [172].

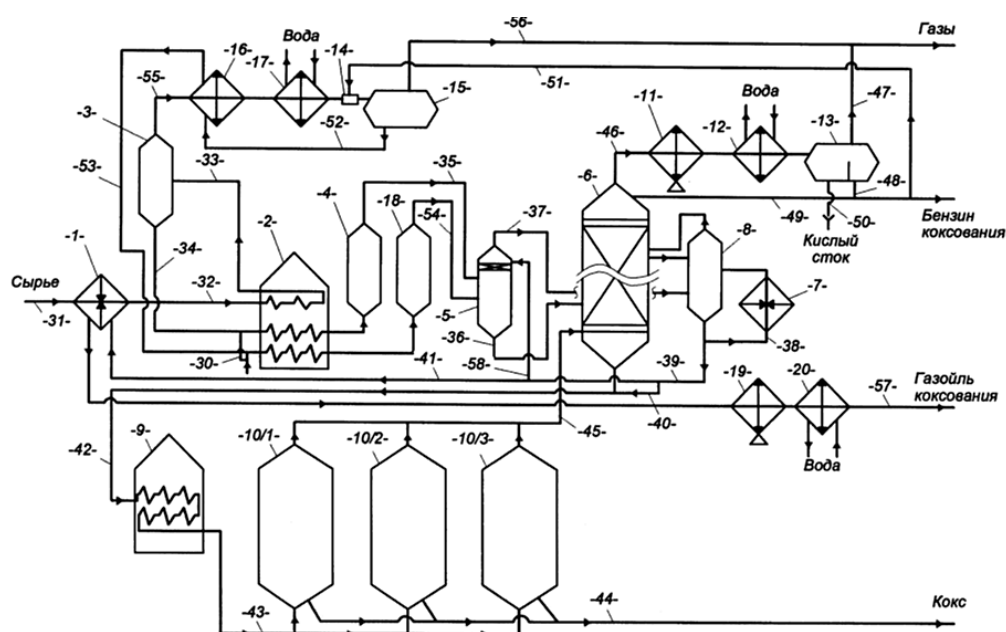


Рисунок 1.13 – Схема процесса получения игольчатого кокса с предварительным смешением ТСП и ТГКК и разделением смеси

ТСП ввиду легкого фракционного состава при нагревании максимально конвертируется в дистиллят, когда декантойль подвергнется крекированию при достижении высоких температур [173, 174].

Будник В.А. и его коллеги также предложили смешивать ТСП и ТГКК в соотношении (1:10)-(10:1), только при данном варианте полученная смесь подвергается предварительному неглубокому висбрекингу при давлении 0,4-1,0 МПа и температуре 460-490 °С в течение 15-25 мин с целью повышения ароматизации исходной сырьевой смеси. Схема данного варианта процесса замедленного коксования представлена на Рисунке 1.14 [175].

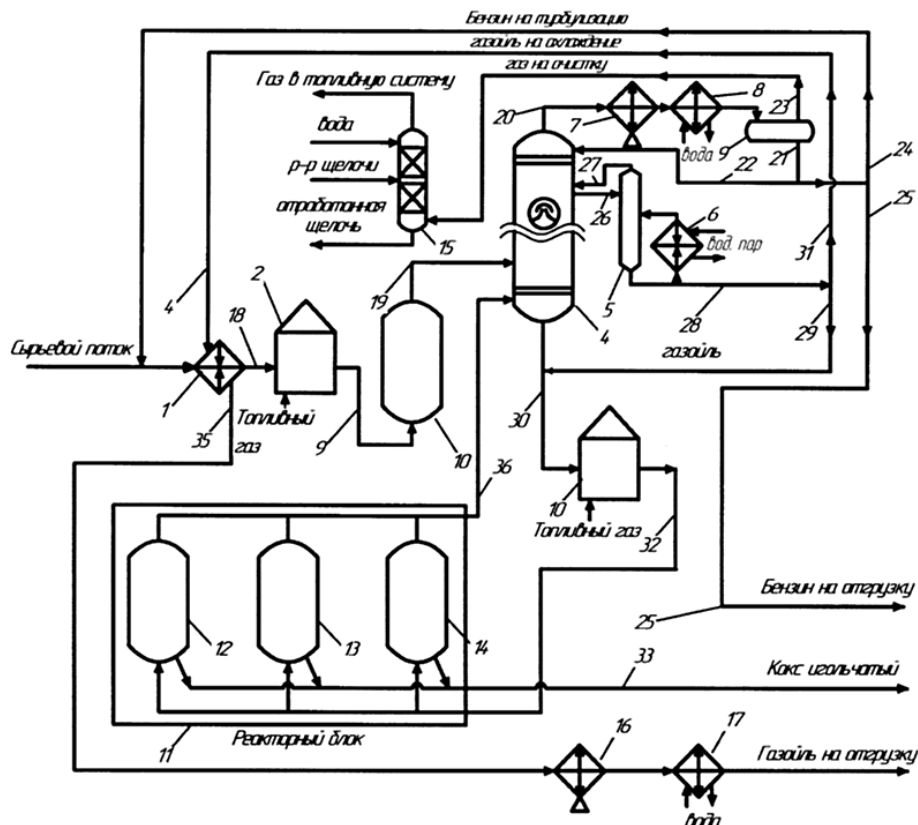


Рисунок 1.14 – Схема процесса получения игольчатого кокса с предварительным смешением ТСП и ТГКК и висбрекингом смеси

Температурный режим коксования при производстве игольчатого кокса примерной такой же, как и при получении рядового, но значения кратности циркуляции и давления в коксовых камерах несколько выше [176].

Регулирование давления влияет на выход летучих веществ и гидродинамику процесса коксования. Так, если использовать давление ниже атмосферного, то температура кипения сырьевой смеси снизится,

следовательно, могут улетучиться продукты неглубокого крекинга, так и более тяжелые компоненты, участвующие в образовании мезофазы. Поэтому в промышленном процессе коксования следует применять повышенное давление выше атмосферного, чтобы исключить унос непрореагировавших ароматических углеводородов и сделать их крекинг и ДГП более глубокими.

Поскольку большинство отечественных установок работают с коэффициентом рециркуляции 1,5-1,7, а производство игольчатого кокса требует рецикла более 200%. Для снижения рециркуляции на УЗК 21-10/60 НПЗ г. Туркменбаши была внедрена схема с выносной секцией промежуточной емкости вторичного сырья [177].

Длительность процесса коксования также влияет на выход летучих веществ. Так, например, увеличение длительности цикла коксования с 39 до 53 ч снижает выход летучих веществ на 3%, а механическая прочность при этом увеличивается с 32 до 74 кг/см² [177]. Таким образом, для коксования ТГКК необходимо принимать длительность цикла коксования не менее 50 ч.

В работах исследователей из Китая большое внимание уделяют как предварительной обработке сырья, так и обработке продукции после самого процесса замедленного коксования.

Так, например, предварительная термообработка ТНО при 360-400 °С в течение 2-10 ч позволяет удалить часть низкокипящих компонентов, что позволяет увеличить массовое содержание ПАУ в сырье и получить кокс более высокоорганизованной структуры (Рисунок 1.15) [178].

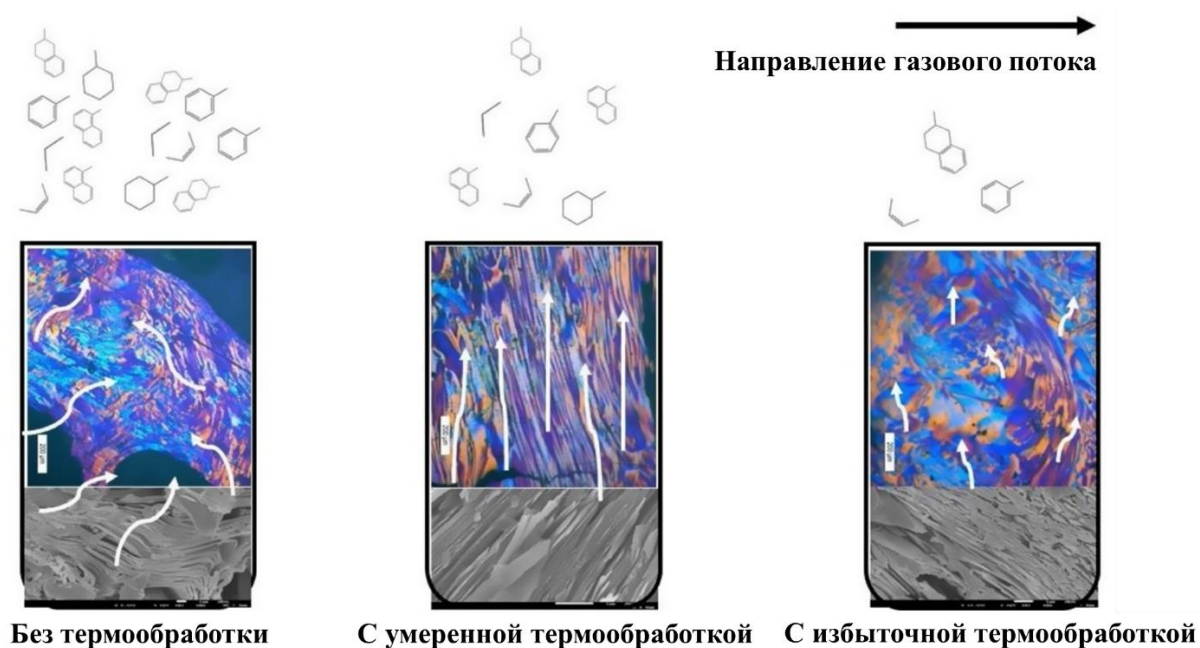


Рисунок 1.15 – Влияние степени предварительной термообработки ТНО на структуру кокса

Добавление 0,01% масс. оксида графена в КНПСТ позволяет получить игольчатый кокс с регулярной слоистой структурой и относительно хорошими электрохимическими показателями [179].

Также перед этапом прокаливания и графитизации игольчатого кокса выделяют две стадии: стадию жидкой карбонизации и стадию затвердевания. Причем вторую стадию проводят при повышенном давлении (0,5 МПа), что позволяет получить кокс с предпочтительной осевой ориентацией, т.е. анизотропной структуры [180].

Как видно из рассмотренных вариантов процессов замедленного коксования, на качество кокса влияет не только подбор оптимальных режимных параметров, но и предварительная подготовка сырья, а также постадийная постобработка полученного продукта.

1.3.3 Условия получения высококачественных графитированных электродов на основе игольчатого кокса

Высококачественные графитированные электроды получают из нефтяного кокса и пека. Процесс производства графитированных электродов осуществляют следующим образом:

1. Пек смешивают с коксом-наполнителем при температурах 185-200 °С.
2. Полученную смесь продавливают через мунштук при давлении 50-200 кгс/см²). Выбранное давление зависит от сечения изделия.
3. Сформованная смесь после прессования, обжигается, пропитывается пеком под давлением до 5 МПа и температуре 280-300 °С.
4. Пропитанная форма графитируется при температуре до 2500 °С [73, 181].

Требования, предъявляемые к графитированным электродам различных марок, приведены в Таблице 1.10 [182, 183].

Таблица 1.10 – Требования к графитированным электродам [182, 183]

| Наименование показателя | Номинальный диаметр, мм | Марка электродов | | | |
|--|-------------------------|------------------|-----------|-----------|----------|
| | | ЭГ-РР | ЭГП-НР | ЭГПК-SHP | ЭГПС-UHP |
| 1 Удельное электрическое сопротивление, мкОм·м | 75-200 | 5,0-11,0 | 5,0-7,5 | 4,5-6,0 | 4,0-5,5 |
| | 225-750 | 7,0-11,0 | 5,0-7,5 | 4,5-6,5 | 4,0-6,0 |
| 2 Предел прочности на изгиб, МПа | 75-200 | 8,0-15,0 | 10,0-18,0 | | |
| | 225-450 | 6,5-14,0 | 9,0-17,0 | 9,0-14,0 | |
| | 500-750 | 6,5-9,5 | 8,0-15,0 | 8,0-13,0 | |
| 3 Объемная плотность, г/см ³ | 75-200 | 1,55-1,67 | 1,65-1,76 | 1,65-1,78 | |
| | 225-450 | 1,55-1,65 | 1,65-1,75 | 1,65-1,78 | |
| | 500-750 | 1,54-1,64 | | 1,65-1,75 | |
| 4 Температурный коэффициент линейного | | | | | |

Продолжение Таблицы 1.10

| Наименование показателя | Номинальный диаметр, мм | Марка электродов | | | |
|---|-------------------------|------------------|--------|---------|----------|
| | | ЭГ-РР | ЭГП-НР | ЭГПК-ШР | ЭГПС-УНР |
| расширения, $\cdot 10^{-6}, K^{-1}$, не более, в интервале температур от 20 °С до 520 °С | 225-750 | - | - | 1,7 | 1,5 |
| от 20 °С до 100 °С | | - | - | 0,2-0,9 | 0,2-0,7 |

Как видно из Таблицы 1.10, графитированные электроды марки ЭГСП должны обладать большей механической прочностью и объемной плотностью. Также для этой марки четко регламентируется коэффициент термического расширения (КТР), что связано с большей загрузкой и производительностью и наиболее эффективной эксплуатацией электродов в электродуговых печах.

Поскольку пек выступает в графитированном электроде в качестве связующего материала для игольчатого кокса марки Super Premium, то к нему предъявляются высокие требования по мезофазной структуре, коксовому числу, пластичности и спекаемости [73, 184]. Так, к каменноугольным пекам предъявляются следующие требования (Таблица 1.11) [185].

Таблица 1.11 – Требования к каменноугольным пекам [185]

| Наименование показателя | Норма для марки | | | | |
|--|------------------------|-------|----------------|-------------|----------------|
| | А | Б | Б ₁ | В | В ₁ |
| 1 Внешний вид | Жидкий или твердый пек | | | | |
| 2 Температура размягчения, °С | 65-70 | 67-73 | 72-76 | 85-92 | 90-95 |
| 3 Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле, (α -фракция), % | 24-28 | 25-31 | 26-31 | не менее 31 | не менее 32 |
| 3 Массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине, (α_1 -фракция), %, не более | 7 | 9 | 12 | 14 | 16 |
| 5 Выход летучих веществ, % | 59-63 | 58-62 | не более 59 | не более 57 | не более 56 |

Продолжение Таблицы 1.11

| Наименование показателя | Норма для марки | | | | |
|--|-----------------|---------|----------------|-----------|----------------|
| | А | Б | Б ₁ | В | В ₁ |
| 6 Зольность, %, не более | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| 7 Массовая доля воды в твердом пеке, %, не более | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 |
| 8 Коксовое число, %, не менее | 49,0 | 51,0 | 53,0 | 56,0 | 58,0 |
| 9 Вязкость динамическая, сП, при температуре | | | | | |
| 150 °С | - | 400-750 | - | - | - |
| 155 °С | - | - | 400-1500 | 1500-4500 | - |
| 185 °С | - | - | 100-300 | 300-550 | - |

К нефтяным пекам, в свою очередь, предъявляются следующие требования (Таблица 1.12) [186, 187].

Таблица 1.12 – Требования к нефтяным пекам [186]

| Наименование показателя | Пиролизные пеки | | | Крекинговые пеки | |
|----------------------------------|-----------------|---------------|------------------|------------------|------------------|
| | для электродов | | для анодных масс | для электродов | для анодных масс |
| | связующий | пропитывающий | брикетированный | связующий | брикетированный |
| 1 Температура размягчения, °С | 85-90 | 60-65 | 105-115 | не более 90 | 105-115 |
| 2 Выход летучих веществ, % масс. | 50-55 | не более 62 | 55-58 | не более 58 | 55-58 |
| 3 Содержание, % масс. | | | | | |
| серы | не более 0,7 | не более 0,7 | не более 0,5 | не более 2,2 | 1,3-1,5 |
| α-фракции | 25-27 | не менее 15 | не менее 20 | не менее 20 | не менее 22 |
| α ₁ -фракции | не более 8 | не более 3 | - | не более 8 | - |
| зола | не более 0,3 | не более 0,3 | не более 0,3 | - | не более 0,3 |
| воды | - | - | не более 0,5 | - | не более 0,5 |

Пластические и коксообразующие свойства пеков определяются групповым химическим составом. Так, α- и β-фракции повышают температуру размягчения и коксуемость пеков [73], а γ-фракция, напротив, снижает значения этих показателей [103].

Стоит отметить, что при равных значениях температуры размягчения нефтяной пек обладает большей вязкостью, чем каменноугольный. Связанно это с тем, что в молекулах нефтяного пека присутствует более развитая пространственная структура β - и γ -фракций [188].

Таким образом, при создании высококачественных графитированных электродов следует учитывать не только качество применяемых коксов, использующихся в качестве наполнителей, но и пеков, используемых в качестве связующих материалов.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

Обзор литературных источников показал, что на сегодняшний день игольчатый кокс как товар, в основном импортируемый, является важным звеном не только производственной, но и макроэкономической цепочки. Широкое его использование в металлургии определяет стратегическую значимость данного продукта. На микроэкономическом уровне процесс замедленного коксования позволяет повысить глубину переработки нефти за счет вовлечения большего числа тяжелых нефтяных остатков и получения дополнительного выхода дистиллятов и продуктов / полупродуктов.

При карбонизации декантойлей – основного сырья процесса коксования с целью получения игольчатого кокса – следует учитывать следующие особенности:

1. Образование высокомолекулярных продуктов и низкомолекулярных газов.

В процессе ДГП происходит уплотнение бензольных ядер ароматических структур, то есть их олигомеризация, в результате которого выделяется водород, а также другие низкомолекулярные соединения: метан, этан, этилен, ацетилен и т.д. Оптимальной с термодинамической точки зрения температурой для данных процессов является 400-500 °С.

2. Экзотермичность процесса ДГП.

В процессе ДГП ароматических углеводородов декантойлей происходит выделение тепловой энергии, тогда как при крекинге происходит ее поглощение, т.е. процесс эндотермический.

3. Автокаталитический эффект ДГП на парамагнитных центрах.

В процессе ДГП образуются стабильные свободные радикалы – парамагнитные центры, которые образуются в результате разрыва атомарного водорода от бензольных колец конденсированной ароматики либо разрыва слабых С-С-связей алкильных групп. Автокаталитический эффект

заключается в том, что ПМЦ способствуют образованию полициклических ароматических структур.

4. Образование мезофазы и надмолекулярных структур.

Образование мезофазы является необходимым условием при создании высокоструктурированного углерода, в т.ч. и игольчатого кокса. Так, сперва необходимо формирование полициклических ароматических углеводородов размером 5-10 Å, которые при самоорганизованном создании комплекса, образуют надмолекулярную пачечную структуру.

5. Изменение концентрации ПМЦ в процессе термолиза.

Экстремальный характер изменения концентрации ПМЦ говорит о том, что в начале процесса термолиза химические реакции протекают более интенсивно, однако за этим происходит укрупнение и схлопывание структур, которые затрудняют рекомбинацию свободных радикалов, снижая дальнейшую концентрацию ПМЦ.

При технологической реализации процесса замедленного коксования декантойлей с целью получения игольчатого кокса следует учитывать состав сырья, а также влияние индивидуальных углеводородов на формирование углеродной структуры.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Выбор объекта исследования (сырья)

В качестве объекта исследования и сырья процесса коксования на лабораторной установке были взяты образцы ТГКК «Уфанефтехим» и их фракции. Выбор объекта обусловлен высоким содержанием моноциклических (до 5% масс.), бициклических (до 7% масс.) и полициклических (до 66% масс.) ароматических углеводородов. Эти углеводороды обладают способностью к конденсации в условиях высоких температур с формированием мезофазы и игольчатого кокса.

2.1.1 Стандартные методы исследования сырья и продуктов коксования

Для анализа сырья ТГКК определяли следующие показатели стандартными методами: относительная плотность, содержание общей серы, коксуемость по Конрадсону, температура начала кипения, фракционный состав методом атмосферно-вакуумной перегонки, динамическая вязкость. Групповой углеводородный состав определялся аттестованной методикой, разработанной ГУП «ИНХП».

Перечисленные стандартные методы представлены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Перечень методов определения физико-химических свойств сырья

| Наименование показателя | Применяемое оборудование | Метод испытания |
|---|---|-----------------------------------|
| 1 Абсолютная плотность, г/см ³ | Ареометр / Пикнометр | ГОСТ 33364-2015 [189] |
| 2 Содержание общей серы, % масс. | Анализатор содержания серы в нефти и нефтепродуктах «Спектроскан S» | ГОСТ Р 51947-2002 [190] |
| 3 Коксуемость по Конрадсону, % масс. | Печь лабораторная муфельная «LOIP LF 9/11-G2» | ГОСТ 19932-99 (ИСО 6615-93) [191] |

Продолжение Таблицы 2.1

| Наименование показателя | Применяемое оборудование | Метод испытания |
|--|---|--|
| 4 Температура начала кипения (н.к.), °С | Автоматическая установка для атмосферно-вакуумной дистилляции сырой нефти и остаточных нефтепродуктов «Automaxx 9400» | ASTM D 5236 [192] |
| 5 Фракционный состав методом атмосферно-вакуумной, % масс. | | |
| 6 Групповой углеводородный состав, % масс. | Хроматограф «ГРАДИЕНТ-М» | Аттестованная методика ГУП «ИНХП» [193, 194] |
| 7 Динамическая вязкость, сСт | Вискозиметр «Brookfield DV2T» | ASTM D 4402 [195] |

Сущность определения фракционного состава методом атмосферно-вакуумной перегонки заключается в том, что берется примерно 1 кг ТГКК, заливается в куб. Куб устанавливается в печь нагрева и герметично соединяется с колонной автоматической установки для атмосферно-вакуумной дистилляции сырой нефти и остаточных нефтепродуктов «Automaxx 9400». Куб накрывается рубашкой. Затем с помощью специализированного управляющего программного обеспечения на ЭВМ задается интервал отбора фракций. Отводная трубка для перегоняемой фракции присоединяется к стеклянному «пауку», имеющему до 8 ответвлений, ведущих к плотно прижатым цилиндрам для отбора фракций. По мере отбора заданной узкой фракции производится вращение отводной трубки в «пауке» на следующий цилиндр. Так повторяют до тех пор, пока не будет отобрана предпоследняя фракция. Самая тяжелая последняя фракция остается в кубе. По окончании эксперимента установку охлаждают, взвешивают цилиндры и куб с тяжелым остатком и по привесу рассчитывают выход фракций.

Использование стандартных методов исследования ТГКК позволяет анализировать и другие виды сырья для процесса получения игольчатого кокса. Т.е. применение данных методов в совокупности позволяет проводить сравнительный анализ различных видов сырья и давать им оценку

пригодности их применения для получения игольчатого кокса. К тому же, данные методики применимы как и в исследовательской деятельности (научно-исследовательские лаборатории), так и для контроля качества продукции на промышленных предприятиях и в производственных организациях.

2.1.2 Физико-химические характеристики сырья коксования

Физико-химические свойства ТГКК, определенные стандартными методами, приведены в Таблице 2.2.

Таблица 2.2 – 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 |
| 7 Вязкость динамическая, сСт, при: | |
| 50 °С | 24,71 |
| 80 °С | 7,70 |

Как видно в Таблице 2.2, сырье отличается низким содержанием серы, а также низкой коксуемостью как для сырья процесса коксования. Помимо этого, в исследуемом ТГКК наблюдается высокое содержание относительно низкокипящих компонентов – до 400 °С в количестве 55,35% масс., тогда как классическое сырье замедленного коксования представляет собой гудрон (пределы выкипания – свыше 500 °С). Также к достоинству сырья стоит отнести невысокий показатель вязкости.

Групповой углеводородный состав ТГКК, представлен в Таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Групповой углеводородный состав ТГКК

| Содержание углеводородов | Значение, % масс. |
|--------------------------|-------------------|
| 1 Парафино-нафтеновые | 20,6 |
| 2 Ароматические, в т.ч.: | 74,2 |
| - легкие | 4,8 |
| - средние | 6,6 |
| - тяжелые | 62,8 |
| 3 Смолы, в т.ч.: | 5,2 |
| - I | 1,6 |
| - II | 3,6 |
| 4 Асфальтены | отс. |

Из Таблицы 2.3 видно, что ТГКК как сырье для получения игольчатого кокса отличается низким содержанием парафино-нафтеновых УВ, отсутствием асфальтенов и высоким содержанием тяжелых ароматических углеводородов.

Для фракций ТГКК были определены содержание серы по ГОСТ Р 51947-2002 и плотность по ГОСТ 33364-2015 (для фракций н.к.-350 °С, 350-400 °С, 400-450 °С) и пикнометром (для фракции 450+ °С). Физико-химические свойства фракций ТГКК приведены в Таблице 2.4.

Таблица 2.4 – 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 |

Для массового содержания серы во фракциях ТГКК был построен график распределения, приведенный на Рисунке 2.1.

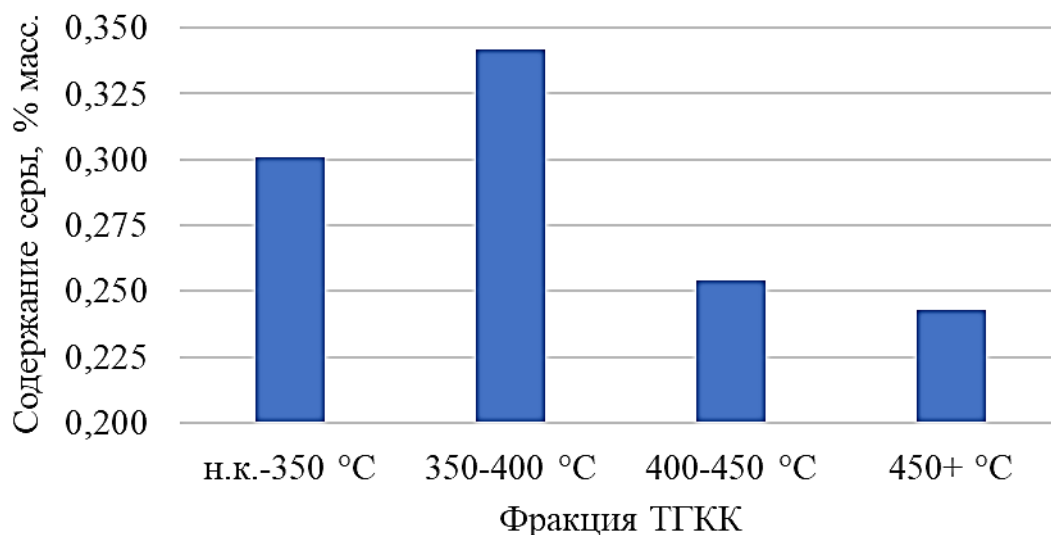
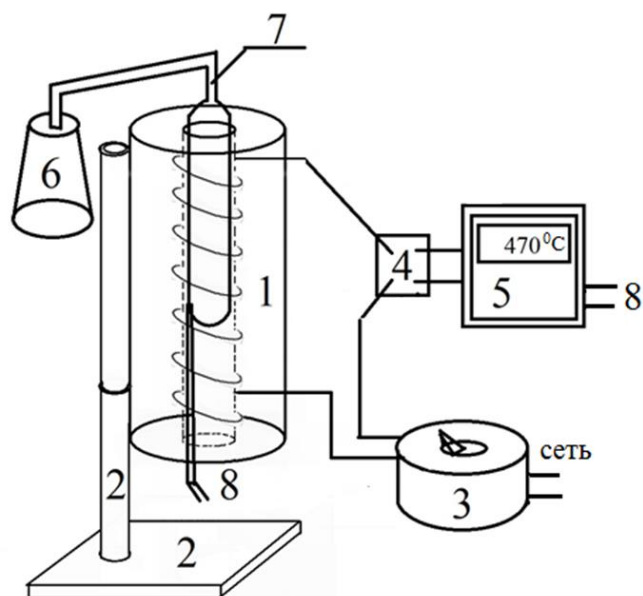


Рисунок 2.1 – График распределения массового содержания серы во фракциях ТГКК

В Таблице 2.4 и на Рисунке 2.1 видно, что наибольшее содержание серы наблюдается во фракции 350-400 °С, а с утяжелением фракционного состава массовое содержание серы уменьшается. Объясняется это тем, что во фракции 350-400 °С содержатся алкилбензотиофены, представляющие собой термостабильные соединения. Деструкция С-S-связи в таких соединениях требует большого количества энергии. По мере утяжеления фракции количество циклов в таких сульфидах увеличивается, и, следовательно, возрастает молекулярная масса таких сульфидов. С учетом того, что эти сульфиды содержат один атом серы, то его массовое содержание будет снижаться.

2.2 Методика проведения термолиза гудронов и газойлей на лабораторной установке

Исследование коксования проводили в вольфрамовом стеклянном ампульном микрореакторе емкостью 70 мл в теплоизолированной печи. Схема лабораторной микроампульной установки (ЛМУ) представлена (Рисунок 2.2).



- 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 2.2 – Схема ЛМУ для термоллиза тяжелых нефтяных остатков

Эксперимент вели при температурах 450, 480 и 500 °С и атмосферном давлении в течение 30-240 мин от начала выхода на температурный режим. Термоллизу подвергали исходный ТГКК и фракции 350-400, 400-450 и 450+ °С. Также каждые 15-30 минут осуществляли отбор продуктов коксования. Нагрев сырья до заданной режимной температуры осуществляли со скоростью 10-15 °С/мин и поддерживали с помощью трансформатора, регулирующего силу электрического тока, подаваемого в печь нагрева.

Температурные режимы процесса коксования ТГКК приведены на Рисунке 2.3.

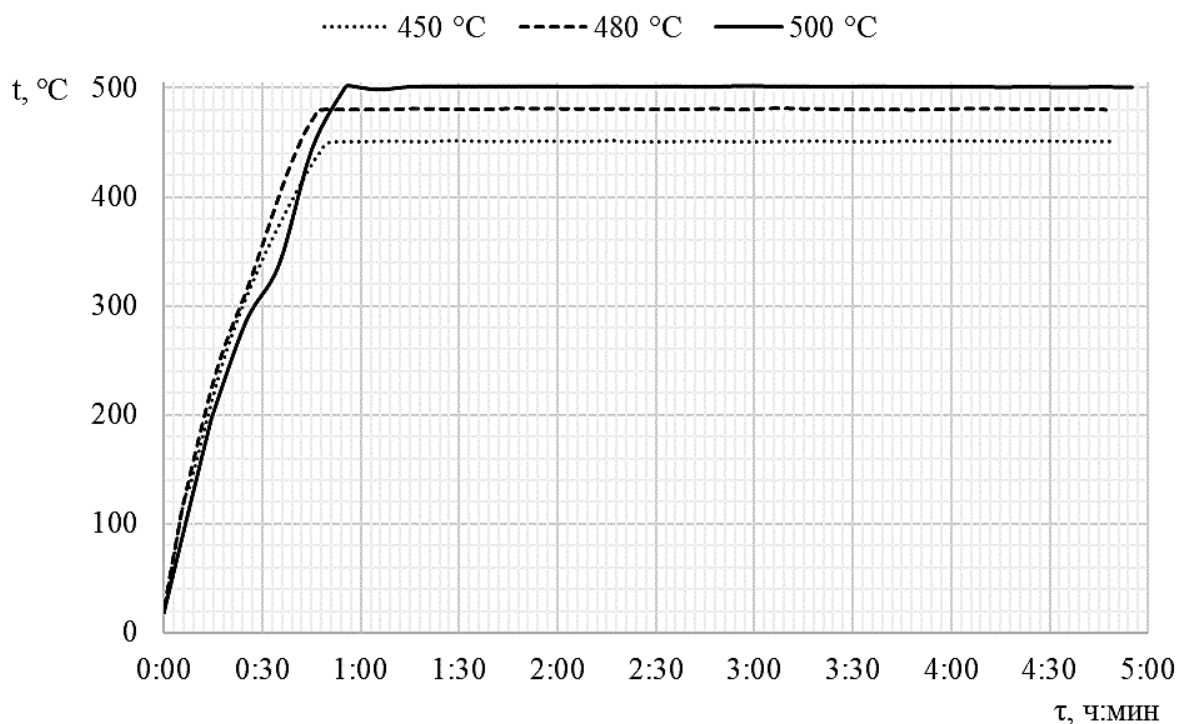


Рисунок 2.3 – Температурные кривые разогрева ЛМУ термолиза ТГКК

Термолиз фракций ТГКК 350-400, 400-450 и 450+ °C на ЛМУ проводили при различных температурных режимах (450, 480 °C) при атмосферном давлении в течение 240 мин с момента выхода на режим.

Температурные режимы процесса термолиза фракции ТГКК 350-400, 400-450 и 450+ °C приведены на Рисунках 2.4-2.6.

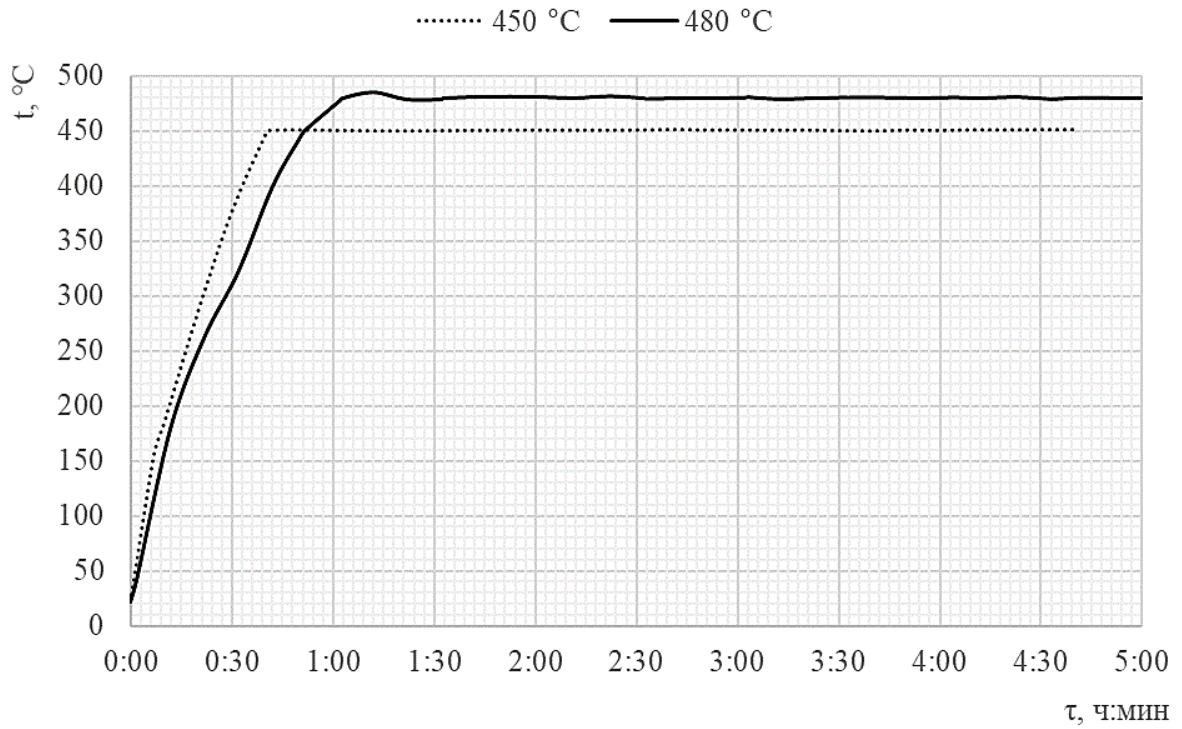


Рисунок 2.4 – Температурные кривые разогрева ЛМУ термолиза фракции 350-400 °С ТГКК

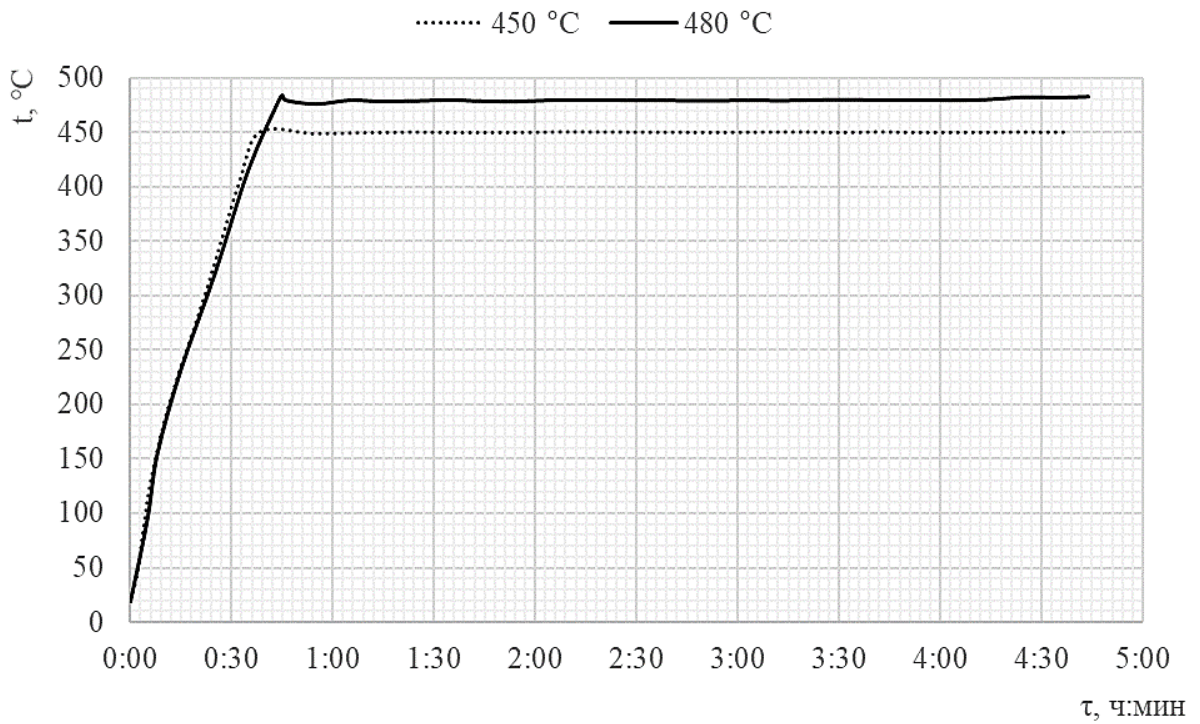


Рисунок 2.5 – Температурные кривые разогрева ЛМУ термолиза фракции 400-450 °С ТГКК

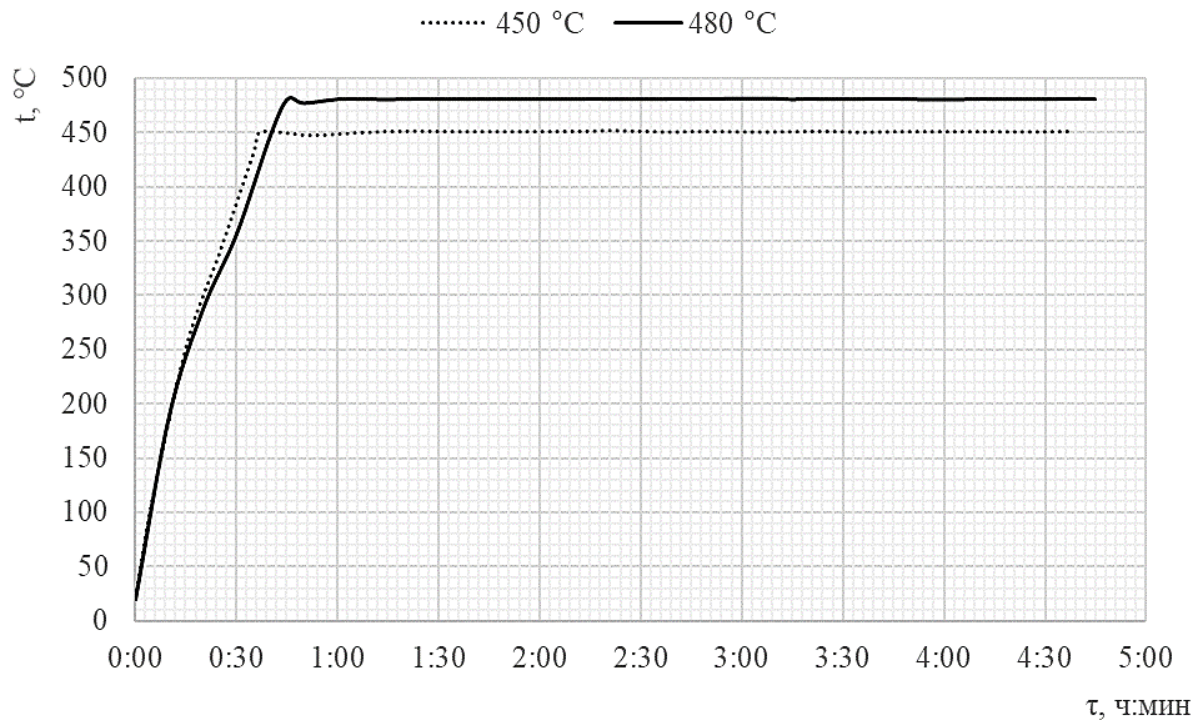


Рисунок 2.6 – Температурные кривые разогрева ЛМУ термолиза фракции 450+ °С ТГКК

Таким образом, при проведении процесса термолиза ТГКК и его фракций для получения наиболее достоверных экспериментальных данных соблюдались следующие условия:

- 1) Поддержание одинаковой скорости нагрева сырья (10-15 °С/мин);
- 2) Минимизация температурных колебаний при поддержании температурного режима: отклонение составляло не более 1,5 °С, что позволило максимально приблизить условия процесса к изотермическим.

К тому же, соблюдение вышеописанных условий позволило избежать уноса в дистиллят коксогенных компонентов, а именно ПАУ.

2.3 Методика спектрального анализа физико-химических свойств

Для исследования ФХС использовалась электронная абсорбционная спектроскопия в видимой и УФ-области. Исследование ФХС дистиллятов

проводилось методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием и электронной феноменологической спектроскопии (ЭФС) по зависимостям «спектр-свойство». Для жидких продуктов (дистиллятов) коксования применялись следующие методы и аналитическое оборудование (Таблица 2.5).

Таблица 2.5 – Спектроскопические методы исследования дистиллятов коксования

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

2.3.1 ИК-спектроскопия

ИК-спектры дистиллятов коксования регистрировали на ИК-Фурье спектрофотометре «IR Affinity – 1S» в диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} . Для регистрации ИК-спектров образцы подготавливали в виде пленок, на пластинку (KBr). Измерения проводят в диапазонах, так называемых «отпечатков пальцев» – волновых чисел 3600-3200, 1900-1500, 1400-1300, 1160-800 см^{-1} [196].

Далее по таблице характеристических частот ИК-спектров (Таблица 2.6) определяли характеристические частоты полос [197], соответствующих функциональным группам соединений в составе исследуемого образца [198].

Таблица 2.6 – Характеристические частоты ИК-спектров декантоля

| Группы или индексы | Характеристические частоты |
|--|--|
| Интенсивность поглощения алифатических углеводов | 3000-2845 см^{-1} |
| Интенсивности поглощения конденсированных ароматических соединений | 900-650 см^{-1} |
| Множество алкильных боковых цепей | сильные пики поглощения при 1460, 2853, 2923, 1380 и 2960 см^{-1} |
| -CH ₂ - | пики поглощения при 1460 см^{-1} , 2920 см^{-1} |
| -CH ₃ | 1380 см^{-1} |
| Пик изолированной ароматики C–H/aromaticC=C | 880 см^{-1} , 1600 см^{-1} |
| C–H связи ароматических колец | 3050 см^{-1} |
| C–H ароматики | 870, 810, 745 см^{-1} |
| Пик изолированных бензольных колец | 880 см^{-1} |
| Двойные связи бензольных колец | 1600 см^{-1} |

2.3.2 Электронная феноменологическая спектроскопия

Основные идеи электронной феноменологической спектроскопии были сформулированы М.Ю. Долматовым [199]. Сущность данного метода при исследовании оптических спектров заключается в применении феноменологического подхода, в котором спектр простого или сложного многокомпонентного вещества выступает в роли единой квантовой системы. Данный подход позволяет изучать широкополосное поглощения излучения без разделения спектра на характеристические частоты и полосы [200].

В ЭФС рассматриваются интегральные характеристики широкой полосы сигнала в ближнем УФ и видимом диапазоне поглощения. В числе таких характеристик следующие: интегральная сила осциллятора (ИСО), интегральный коэффициент поглощения, интегральный коэффициент отражения, цветовые характеристики и т.д. Благодаря методу ЭФС были

установлены такие закономерности, как «спектр-свойства» и «цвет-свойства», которые ранее в оптике и спектроскопии не устанавливались.

Таблица 2.7 – Эффекты спектр-свойство, связывающие коэффициент поглощения растворов и физико-химических свойств $Z = A_0 + A_1 K_\lambda$

| Физико-химические свойства | Аналитическая длина волны, нм | Коэффициенты регрессии | | Тип многокомпонентной системы с хаосом химического состава |
|---|-------------------------------|------------------------|------------|--|
| | | A_0^* | A_1^{**} | |
| Коксуемость по Конрадсону, % масс. | 455 | 2,02 | 7,3 | высококипящие фракции и остатки, полимерные смолы |
| Энергия активации вязкого течения, кДж/моль | 476 | 1,04 | 19,88 | высококипящие фракции, нефтеполимеры, олигомеры |
| Молекулярная масса, а.е.м. | 667 | 356 | 1033,2 | олигомеры, высококипящие фракции и остатки |
| Температура начала разложения, °С | 714 | 166 | 5,38 | средние тяжелые фракции типа газойлей, битумы |
| Относительная плотность | 352 | 0,8982 | 0,0101 | углеводородные фракции, полимерные смолы, нефти |
| Концентрация углеродных парамагнитных центров, спин/(см ³ ·10 ¹⁷) | 357 | 1,3475 | 1,6453 | средние тяжелые фракции типа газойлей, битумы, высококипящие фракции |
| * коэффициент A_0 имеет размерность свойства Z | | | | |
| ** коэффициент A_1 имеет размерность свойства, умноженную на размерность \bar{K}^{-1} | | | | |

В рамках данной работы для более подробного изучения механизма термоллиза ТГКК и его фракций были проведены исследования дистиллятов коксования методом ЭФС. Данным методом были определены следующие свойства: среднечисловая числовая молекулярная масса, коксуемость по Конрадсону, концентрация парамагнитных центров (ПМЦ).

Физико-химические свойства (ФХС) дистиллятов коксования исследовали по зависимости «спектр-свойства», с помощью которого была описана характеристика термодеструктивных процессов:

$$M_{\text{ср}} = 289,4033 + 0,9843 \cdot \theta(k)_{380-780} \quad (2.1)$$

$$q = 1,499 + 0,0316 \cdot \theta(k)_{380-780} \quad (2.2)$$

$$\text{ПМЦ} = -6,1701 + 0,0289 \cdot \theta(k)_{280-780} \quad (2.3)$$

где $M_{\text{ср}}$ – среднечисловая молекулярная масса, а.е.м.;

q – коксуюемость по Конрадсону, % масс.;

ПМЦ – концентрация углеродных парамагнитных центров, 10^{18} спин/см³;

$\theta(k)_{380-780}$, $\theta(k)_{280-780}$ – интегральная сила осциллятора, рассчитанная по коэффициенту поглощения в различных спектральных диапазонах ультрафиолетовой (УФ) и видимой области.

Так, согласно принципу «спектр-свойство» свет представляет собой носителем информации и свойствах веществ, и устанавливается связь между ФХС и интегральными характеристиками сигнала, например, ФХС и ИСО [201].

ИСО определяли по формуле трапеции:

$$\theta_{lg} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lg \varepsilon(\lambda) d\lambda = \Delta\lambda \left[\frac{\lg \varepsilon(\lambda_1) + \lg \varepsilon(\lambda_2)}{2} + \sum_{i=2}^{n-1} \lg \varepsilon(\lambda_i) \right], \quad (2.4)$$

где $\lg \varepsilon(\lambda)$ – десятичный логарифм от молярного коэффициента поглощения при длине волны λ (нм);

λ_1 , λ_2 – границы спектра поглощения: для видимого диапазона ($\lambda_1 = 280$ нм, $\lambda_2 = 780$ нм);

$\Delta\lambda$ – шаг интегрирования спектра, 1-10 нм;

n – число разбиений спектра.

На Рисунке 2.7 приведено графическое представление ИСО.

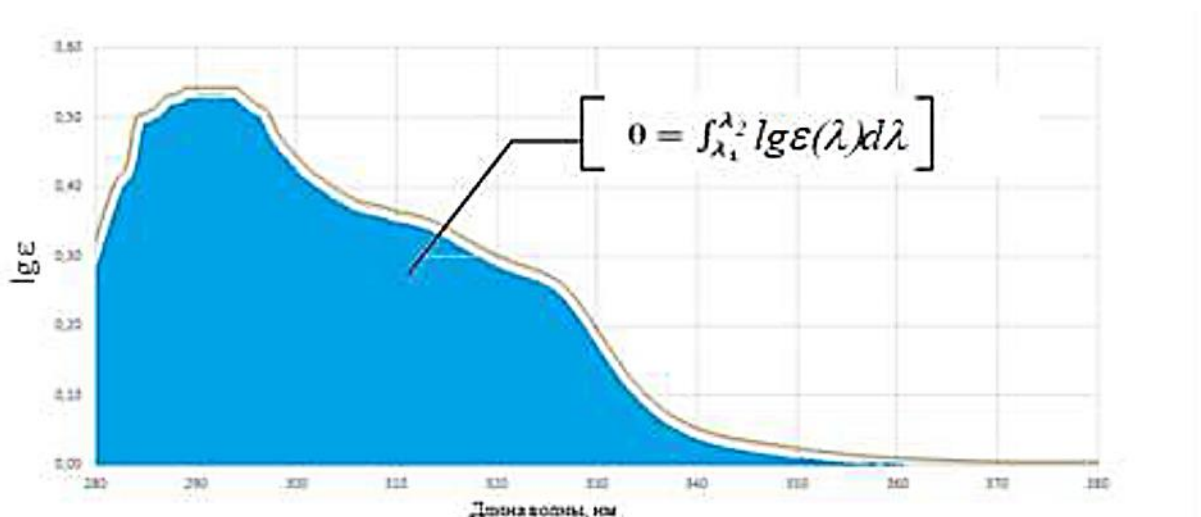


Рисунок 2.7 – Графическое изображение спектрального широкополосного аддитивного дескриптора

2.3.3 Электронный парамагнитный резонанс

Концентрацию стабильных свободных радикалов, которые накапливаются в дистиллятах коксования, определяли методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) по концентрации парамагнитных центров. Исследование проводили на ЭПР-спектрометре ESR-5000.

Исследуемый образец в специальной кювете (ампуле или капилляре) помещается внутрь рабочего резонатора, расположенного между полюсами электромагнита спектрометра. Электромагнитное СВЧ-излучение постоянной частоты поступает в резонатор. Условие резонанса достигается путем линейного изменения напряженности магнитного поля. Для повышения чувствительности и разрешающей способности анализатора используется высокочастотная модуляция магнитного поля.

Когда индукция магнитного поля достигает величины, характерной для исследуемого образца, происходит резонансное поглощение энергии этих колебаний. Преобразованное излучение далее поступает на детектор. После детектирования сигнал обрабатывается и подается на регистрирующее устройство. Высокочастотная модуляция и фазочувствительное

детектирование преобразуют сигнал ЭПР в первую производную кривой поглощения, в виде которой и происходит регистрация спектров электронного парамагнитного резонанса. В этих условиях регистрируется и интегральная линия поглощения ЭПР.

2.4 Метод исследования анизотропной структуры твердых продуктов коксования

Морфологию твердых продуктов термоллиза исходного ТГКК и фракций 350-400, 400-450 и 450+ °С исследовали на поляризационном микроскопе Carl Zeiss Axio Observer. Исследование проводили по ГОСТ 26132-84 [155].

2.4.1 Подготовка образцов твердого продукта коксования

Вначале образцы твердого продукта коксования измельчались на фракции размером 2-3 мм по ГОСТ 16799-79 [202], после чего помещались на конусную пробку диаметром $d \approx 4$ см, на которую предварительно приклеивался бумажный бортик высотой $h \approx 5-10$ мм. На пробке указывали следующую информацию: сырье, из которого был получен образец, и температурно-временной режим, при котором образец был получен. Затем образцы укладывали на поверхность пробки внутри бортиков и равномерно заливали шприцом смесью эпоксидной смолы и отвердителя ПЭПА, взятых в объемном отношении 10:1. Подготовленный образец оставляли на 24 ч до затвердевания залитой смеси.

2.4.2 Обработка поверхности образцов твердого продукта коксования

Для получения более детального изображения микроструктуры поверхности твердого продукта коксования проводилась тщательная предварительная обработка поверхности.

Вначале образец шлифовали на специальном дисковом шлифовальном станке. По мере шлифования меняли наждачную бумагу от более грубой и менее зернистой (200 Р) к менее грубой и менее зернистой (10000 Р). Для промывания наждачной бумаги и образцов от механических примесей использовали воду. Увеличение зернистости наждачной бумаги позволяло снизить количество глубоких царапин на поверхности образцов от менее зернистой наждачной бумаги. Шлифование проводили до тех пор, пока поверхность образца не принимала более глянцевого вида.

После шлифования поверхность образцов обрабатывалась полировкой на алмазных пастах. Аналогично наждачным бумагам менялись алмазные пасты от менее зернистых к более зернистым. Полировку поверхности образцов осуществляли круговыми движениями по закрепленной ткани из искусственной замши, предварительно смоченной водой и с нанесенной алмазной пастой в небольшом количестве. По мере снижения количества глубоких царапин на поверхности образцов от полировки на алмазных пастах переходили к полировке на медицинском пероральном энтеросорбенте, представляющем собой коллоидный диоксид кремния. При полировке также применяли воду для промывки от механических примесей.

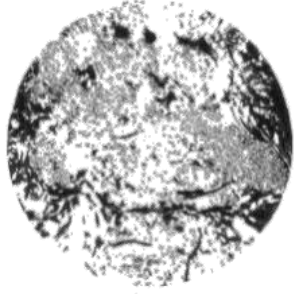

Оценка качества полировки осуществлялась на поляризационном микроскопе. Полировка проводилась до тех пор, пока поверхность образца не становилась идеально гладкой, а царапины на изображении в поляризационном микроскопе не переставали быть видны.

2.4.3 Оценка микроструктуры поверхности образцов твердого продукта коксования

Далее поверхность образцов твердого продукта коксования исследовалась на поляризационном микроскопе Carl Zeiss Axio Observer проводили по ГОСТ 26132-84. Изображение с поляризационного микроскопа передавалось на персональный компьютер со специальным предустановленным программным обеспечением для съемки поверхности образца и обработки изображений.

Оценку микроструктуры поверхности образцов твердого продукта коксования проводили путем сравнения изображений, получаемых в ходе наблюдений полученных образцов, с изображениями, показанных в контрольной шкале микроструктур (Таблица 2.8).

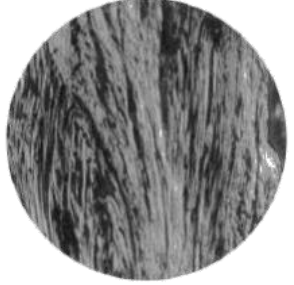
Таблица 2.8 – Градация структурных составляющих в нефтяных коксах

| Балл | Характеристика структурных составляющих | Размер волокна, мкм | Контрольная шкала микроструктур |
|------|--|---------------------|---|
| 1 | Изотропная (точечная), характеризуется однородной структурой с одновременным затуханием всех структурных элементов при скрещивании николей | Менее 3 |  |
| 2 | Весьма мелковолокнистая, характеризуется однородной структурой с существованием границ между структурными элементами | 3-10 |  |

Продолжение Таблицы 2.8

| Балл | Характеристика структурных составляющих | Размер волокна, мкм | Контрольная шкала микроструктур |
|------|---|---------------------|---|
| 3 | Мелковолокнистая | 10-15 |  |
| 4 | Средневолоконистая | 15-35 |  |
| 5 | Крупноволокнистая (лепестковая) без какой-либо ориентации структурных элементов | 35-70 |  |
| 6 | Мелкоигольчатая, характеризуется наличием групп ориентированных волокон, в поле зрения расположенных хаотически | 70-200 |  |
| 7 | Среднеигольчатая, характеризуется наличием групп ориентированных волокон | 200-400 |  |

Продолжение Таблицы 2.8

| Балл | Характеристика структурных составляющих | Размер волокна, мкм | Контрольная шкала микроструктур |
|------|--|---------------------|--|
| 8 | Среднеигольчатая с большим размером волокон | 400-600 |  |
| 9 | Крупноигольчатая с шириной волокон менее 3,0 мкм | Более 600 |  |
| 10 | Крупноигольчатая с шириной волокон более 3,0 мкм | Более 600 |  |

В результате такого сравнения микроструктуре исследуемого образца присуждаются баллы по ее преобладающей структурной составляющей либо средневзвешенной величине, если в поле зрения две или более структурных составляющих.

Следует отметить, что данный метод является субъективным, поскольку количественная оценка микроструктуры поверхности образцов твердого продукта коксования зависит от зрительного восприятия исследователя.

2.5 Методика анализа и обработки экспериментальных данных

В целях обработки экспериментальных данных в работе была применена параметрическая статистика. В рамках параметрической статистики оценивалась воспроизводимость данных эксперимента, нахождение средней квадратической ошибки и регрессионный анализ.

Регрессионный анализ проводили в программном обеспечении MS Office Excel, с помощью которого можно моментально осуществлять проведение однофакторного и многофакторного регрессионного анализа с использованием метода наименьших квадратов.

Также при подборе макрокинетических параметров в MS Office Excel рассчитывался коэффициент детерминации.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2

1. Обоснован выбор сырья для процесса термолиза. Выбранный объект исследования представляет собой многокомпонентную смесь ароматических углеводородов.

2. Разработана методика процесса термолиза на микроампульной лабораторной установке для исследования формирования мезофазы из углеводородного сырья.

3. Полученные в процессе перегонки ТГКК фракции также являются концентратами ароматических углеводородов, что делает возможным их вовлечение в процесс замедленного коксования.

4. В работе использованы стандартные и сертифицированные методики.

5. Для исследования сырья и дистиллятов коксования целесообразно использовать методы ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием, а также электронной феноменологической спектроскопии.

6. Для обработки экспериментальных результатов и разработки макрокинетической модели коксования использованы программы для ЭВМ и стандартные статистические методы.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ МАКРОКИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ ЖИДКОЙ, ГАЗОВОЙ И ТВЕРДОЙ ФАЗЫ В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ МЕЗОФАЗЫ

3.1 Особенности структурно-химического состава ТГКК по данным ИК-спектрометрии

В процессе термоконденсации важную роль играет соотношение алкилзамещенных и ароматических производных углеводородов. Цель исследования заключается в выяснении соотношения ароматических и алифатических компонентов ТГКК.

На Рисунке 3.1 представлено изображение ИК-спектров ТГКК, полученных на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием выходного сигнала в диапазоне частот 500-4000 см^{-1} .

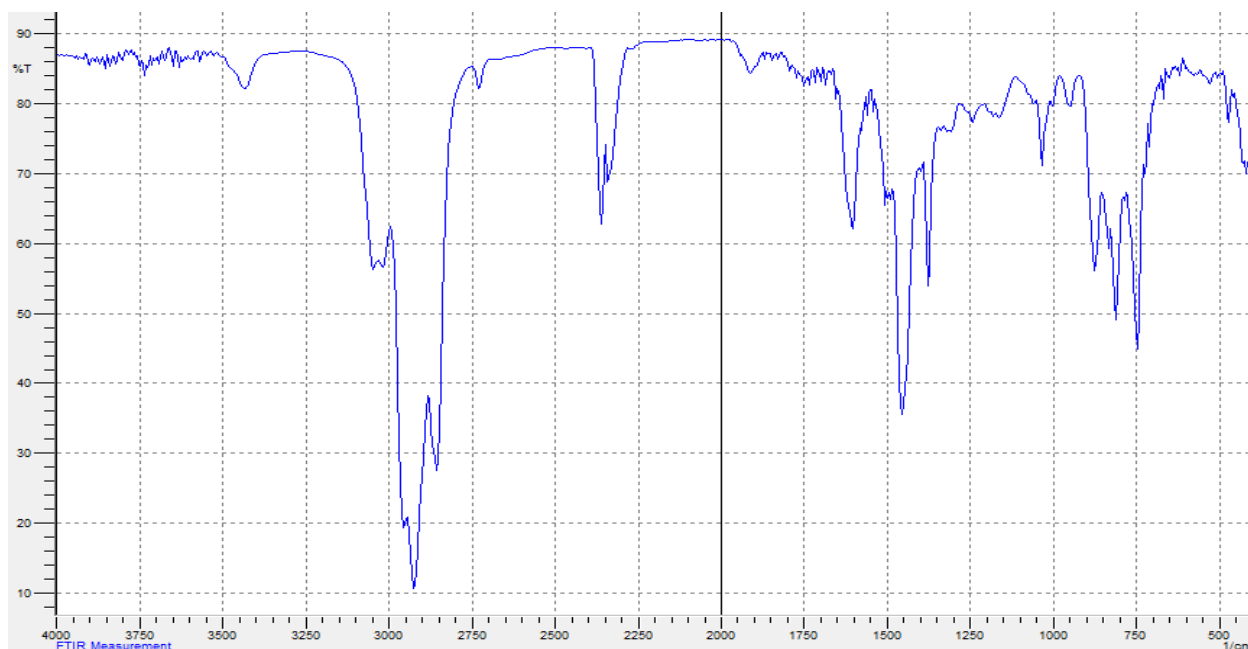


Рисунок 3.1 – Результаты ИК-спектрометрии ТГКК

Как следует из Рисунка 3.1, в ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения, характерные для парафино-нафтеновых углеводородов (в

области 1380, 1460, 2850, 2870, 2925, 2960 cm^{-1}), для метиленовых CH_2 -групп, замещенных и незамещенных нафтеновых колец, а также С-С-связей.

Кроме того, наблюдаются полосы, характерные для моноароматических и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) с обратными частотами валентных колебаний 1500, 1600, 3040, 3070 cm^{-1} . Полосы в области 740-960 cm^{-1} свидетельствуют о присутствии в газойлях замещенных аренов (в положениях 1.2-, 1.3-, 1.4- относительно ароматического кольца). Не исключено и присутствие трехзамещенных аренов (в положениях 1.2.3-, 1.2.4-, 1,3,5-).

Таким образом, по данным ИК-спектromетрии в ТГКК преобладают алкилзамещенные арены и ПАУ, что согласуется с данными по исследованию группового углеводородного состава методом жидкостной адсорбционной хроматографии.

3.2 Материальные балансы процесса термолиза тяжелых газойлей каталитического крекинга

Задачей данного раздела является выяснение соотношений между газовой, жидкой и твердой (углеродной) фазой в процессе термолиза ТГКК и его фракций в интервале температур 450-500 °С. Узкие фракции ТГКК получали путем атмосферно-вакуумной перегонки. Отобранные фракции (350-400 °С, 400-450 °С, 450+ °С) подвергали термолизу на ЛМУ. При каждой температуре были проведены соответствующие эксперименты. Материальные балансы процесса представлены в Таблицах 3.1-3.4.

Таблица 3.1 – Материальные балансы процесса термолиза ТГКК

| t = 450 °С, τ = 240 мин | | | | | |
|-------------------------|-------|---------|-------------------|-------|---------|
| Взято | г | % масс. | Получено | г | % масс. |
| 1 ТГКК исходный | 37,31 | 100,00 | 1 Газы + потери | 1,90 | 5,09 |
| | | | 2 Дистиллят | 14,82 | 39,72 |
| | | | 3 Твердый остаток | 20,59 | 55,19 |
| t = 480 °С, τ = 240 мин | | | | | |
| Взято | г | % масс. | Получено | г | % масс. |
| 1 ТГКК исходный | 37,46 | 100,00 | 1 Газы + потери | 1,94 | 5,18 |
| | | | 2 Дистиллят | 23,72 | 63,32 |
| | | | 3 Твердый остаток | 11,80 | 31,50 |
| t = 500 °С, τ = 240 мин | | | | | |
| Взято | г | % масс. | Получено | г | % масс. |
| 1 ТГКК исходный | 36,03 | 100,00 | 1 Газы + потери | 2,14 | 5,94 |
| | | | 2 Дистиллят | 27,33 | 75,85 |
| | | | 3 Твердый остаток | 6,56 | 18,21 |

Как видно из Таблицы 3.1, с увеличением температуры процесса термолиза существенно увеличивается выход дистиллятов с 39,72% масс. до 75,85% масс. и максимальная величина этого выхода достигается при температуре процесса 500 °С. Связано это с тем, что при увеличении температуры процесса термолиза увеличивается скорость термолиза.

Таблица 3.2 – Материальные балансы процесса термолиза фракции ТГКК 350-400 °С

| t = 450 °С, τ = 240 мин | | | | | |
|-------------------------|-------|---------|-------------------|-------|---------|
| Взято | г | % масс. | Получено | г | % масс. |
| 1 ТГКК фр. 350-400 °С | 35,45 | 100,00 | 1 Газы + потери | 0,04 | 0,11 |
| | | | 2 Дистиллят | 32,84 | 92,64 |
| | | | 3 Твердый остаток | 2,57 | 7,25 |
| t = 480 °С, τ = 240 мин | | | | | |
| Взято | г | % масс. | Получено | г | % масс. |
| 1 ТГКК фр. 350-400 °С | 32,27 | 100,00 | 1 Газы + потери | 0,70 | 5,18 |
| | | | 2 Дистиллят | 30,24 | 93,71 |
| | | | 3 Твердый остаток | 1,33 | 4,12 |

Как видно из Таблицы 3.2, при термоллизе фракции ТГКК 350-400 °С при всех температурах при атмосферном давлении преобладает однократная перегонка высококипящих фракций, поэтому выход твердых продуктов оказался малым (4,12-7,25% масс.). Твердый продукт осаждается на стенках реактора в виде твердого налета черного цвета. Отсюда следует, что данная фракция является не пригодной для термолитических процессов с целью получения мезофазы в качестве прекурсора игольчатого кокса.

Таблица 3.3 – Материальные балансы процесса термоллиза фракции ТГКК 400-450 °С

| t = 450 °С, τ = 240 мин | | | | | |
|--------------------------|-------|---------|-------------------|-------|---------|
| Взято | г | % масс. | Получено | г | % масс. |
| 1 ТГКК фр. 400-450 °С | 32,76 | 100,00 | 1 Газы + потери | 2,67 | 8,15 |
| | | | 2 Дистиллят | 9,32 | 28,45 |
| | | | 3 Твердый остаток | 20,77 | 63,40 |
| t = 480 °С, τ = 240 мин | | | | | |
| 1 ТГКК фр. 400-450 °С | 34,09 | 100,00 | 1 Газы + потери | 2,78 | 7,72 |
| | | | 2 Дистиллят | 24,90 | 69,11 |
| | | | 3 Твердый остаток | 8,35 | 23,18 |

Как видно из Таблицы 3.3, наиболее заметное влияние температурного режима наблюдается при термоллизе фракции ТГКК 400-450 °С. Так, при повышении температуры термоллиза с 450 до 480 °С почти вдвое увеличивается выход дистиллята (с 28,45% масс. до 69,11% масс.) с одновременным снижением выхода твердого продукта почти в три раза (с 63,40% масс. до 23,18% масс.). Это свидетельствует о том, что твердый остаток содержит много функциональных групп типа ковалентной С-С-связи, которая подвергается деструкции при повышенной температуре.

Таблица 3.4 – Материальные балансы процесса термолиза фракции ТГКК 450+ °С

| t = 450 °С, τ = 240 мин | | | | | |
|-------------------------|-------|---------|-------------------|-------|---------|
| Взято | г | % масс. | Получено | г | % масс. |
| 1 ТГКК фр. 450+ °С | 33,64 | 100,00 | 1 Газы + потери | 3,18 | 9,45 |
| | | | 2 Дистиллят | 1,11 | 3,30 |
| | | | 3 Твердый остаток | 29,35 | 87,25 |
| t = 480 °С, τ = 240 мин | | | | | |
| 1 ТГКК фр. 450+ °С | 34,19 | 100,00 | 1 Газы + потери | 3,69 | 10,80 |
| | | | 2 Дистиллят | 2,62 | 7,66 |
| | | | 3 Твердый остаток | 27,88 | 81,54 |

Из Таблицы 3.4 видно, что при термолизе фракции ТГКК 450+ °С количество дистиллята меняется от 3,30% масс. до 7,66% масс., а количество твердого остатка от 87,25% масс. (при 450 °С) до 81,54% (при 480 °С) масс. Влияние температуры на выход дистиллятов и твердых продуктов не столь велико. Это обусловлено, вероятно, присутствием значительного количества ПАУ в данной фракции.

Таким образом, применение фракции ТГКК 450+ °С позволит обеспечить максимальный выход кокса.

3.3 Исследование макрокинетики выхода дистиллята в процессе термолиза при различных температурно-временных режимах

С целью исследования макрокинетики выхода дистиллята были проведены эксперименты по термолизу ТГКК и его узких фракций при температурах 450-500 °С с продолжительностью опытов до 240 мин.

На Рисунке 3.2 представлена кинетика выхода дистиллятов термолиза ТГКК при различных температурных режимах (450, 480, 500 °С).

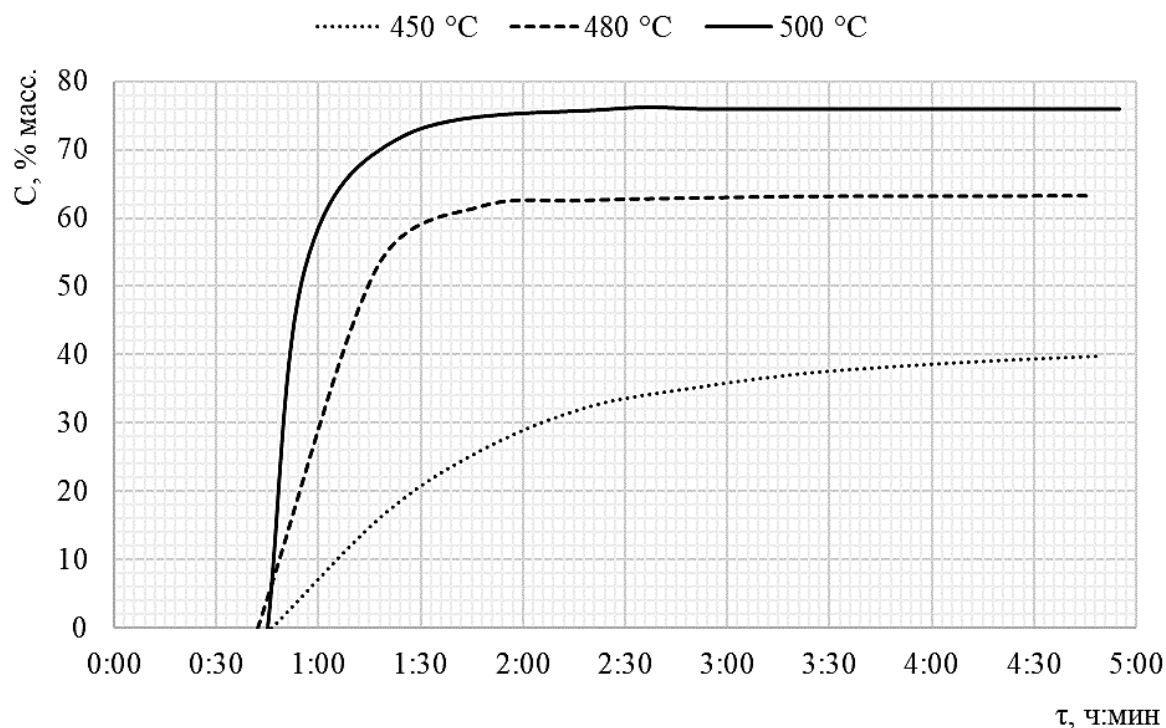


Рисунок 3.2 – Кинетика выхода дистиллятов термолиза ТГКК при температурах 450, 480 и 500 °C

По характеру наклона кривых заметно, что при температуре 450 °C коксование представляет собой «незавершенным» процессом в отличие от коксования при 480 °C и 500 °C, где наблюдается выход кривых на плато, что свидетельствует о глубине процесса коксования. Более того, чем длиннее пологий участок кривой, тем раньше начинается процесс ДГП и тем дольше он длится.

Исследована кинетика термолиза узких фракций ТГКК. На Рисунках 3.3-3.4 представлена кинетика выхода дистиллятов коксования фракций ТГКК 400-450 и 450+ °C при различных температурных режимах (450, 480 °C).

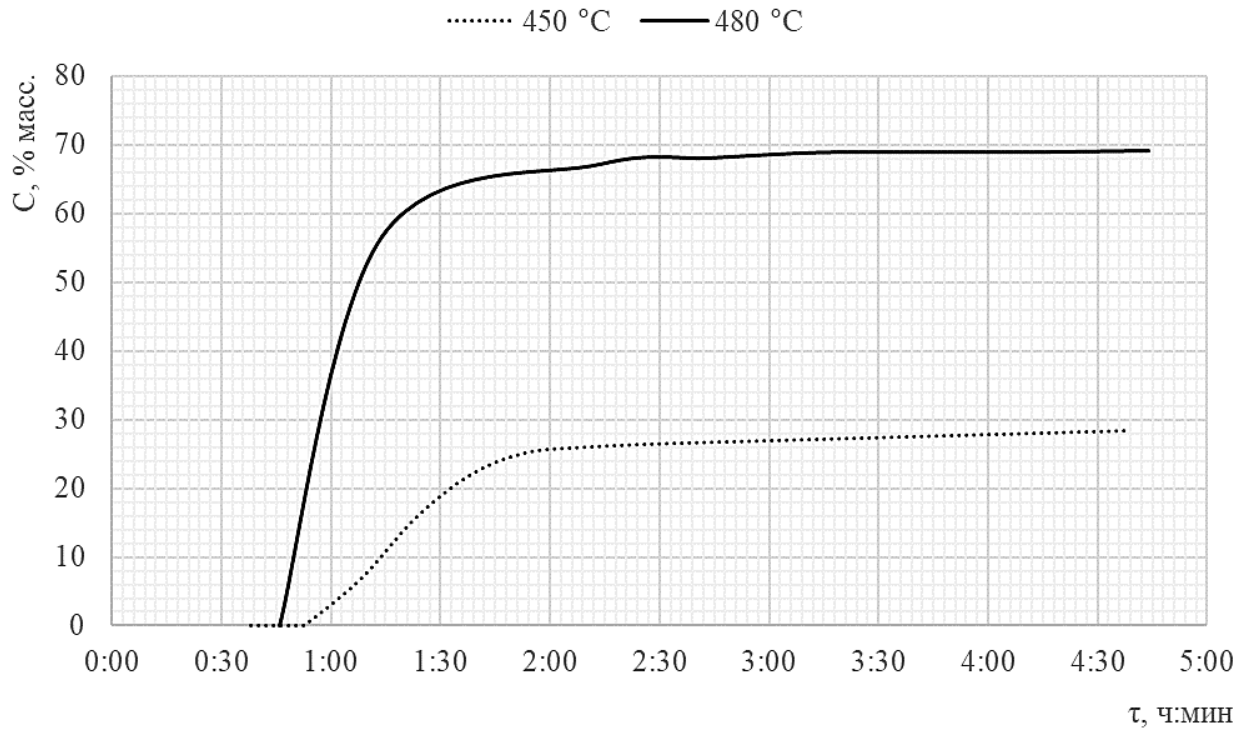


Рисунок 3.3 – Кинетика выхода дистиллятов термоллиза фракции ТГКК 400-450 °С при температурах 450 и 480 °С

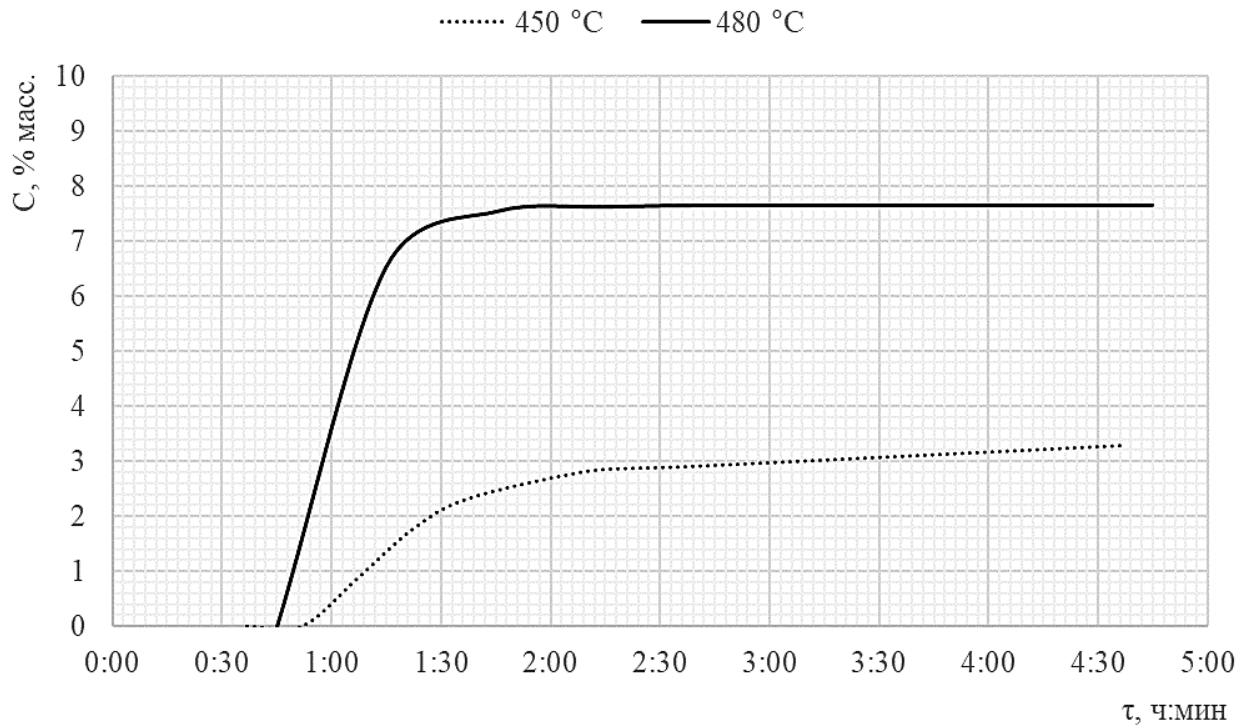


Рисунок 3.4 – Кинетика выхода дистиллятов термоллиза фракции ТГКК 450+ °С при температурах 450 и 480 °С

В исследованиях [203] показано, что в многокомпонентных системах, к которым относятся сырье и продукты нефтепереработки и нефтехимии, состав распределяется по закону случая, и определяется не только природой веществ, но и способом получения. Поэтому фундаментальные законы химии простых веществ, такие как закон постоянства состава и закон действующих масс, в таких системах не выполняются. Попытки описать химические реакции соответствующими дифференциальными уравнениями с решением прямой или обратной кинетической задачи сталкиваются с серьезными вычислительными проблемами, например, число неизвестных может быть больше числа уравнений, что связано с отсутствием информации о химических превращениях. Кроме того, в таких системах происходит множество процессов, связанных с процессами в газовой и жидкой фазе, что требует решения уравнений диффузии, переноса импульса при условии сохранения массы и теплового баланса. Поэтому для описания таких процессов требуется феноменологический макрокинетический подход, который рассматривает реагирующую систему как единое целое. При этом процесс является коллективным, неэргодическим и нестационарным. В этом случае константа скорости теряет привычный для физической химии смысл и становится переменной величиной. В работах [101, 177] показано, что макрокинетика в этом случае подчиняется цепочке нестационарных марковских событий, которые приводят к уравнению, напоминающему уравнение Авраами, но имеющего иной химический смысл (1) [204]:

$$C = C_0 e^{\pm kt^n} \quad (3.1)$$

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

k – эффективная константа, которая не изменяется при переходе из одного состояния в другое, мин⁻ⁿ;

n – безразмерная константа, характеризующая нестационарность процесса [177, 204].

В уравнении (3.1) знак перед эффективной константой k зависит от накопления (+) или расходования (-) компонента соответственно.

По уравнению (3.1) были обработаны данные по выходу дистиллятов (Рисунки 3.2-3.5). Были рассчитаны эффективные кинетические константы и энергии активации процесса термолиза ТГКК и различных его фракций.

Для определения кинетических параметров процесса термолиза исходного ТГКК уравнение нестационарной кинетики было преобразовано следующим образом:

$$\lambda = \frac{C}{C_0} = e^{\pm kt^n} \quad (3.2)$$

$$\ln(\lambda) = \pm kt^n \quad (3.3)$$

$$\ln[\ln(\lambda)] = \pm [\ln(k) + n \ln(t)] \quad (3.4)$$

Уравнение (3.4) дает возможность получить константу скорости k и фактор нестационарности n .

На основе информации о константе скорости при двух температурах по уравнению Аррениуса рассчитывали эффективную энергию активации [104], кДж/моль:

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (3.5)$$

где E – энергия активации, Дж/моль;

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

T – температура процесса, К;

k_0 – предэкспонента Аррениуса.

Эффективную энтропию активации рассчитывали по уравнению Эйринга [205], кДж/К:

$$\Delta S = R \ln(k_0) \quad (3.6)$$

Обработку данных вели на ЭВМ. В результате расчета были получены кинетические константы, энергия активации и энтропия, значения которых приведены в Таблицах 3.5-3.7.

Таблица 3.5 – Эффективные кинетические константы, энергия активации и энтропия процесса термолиза исходного ТГКК по выходу дистиллятов

| Кинетический параметр | Температура термолиза, °С | |
|--|---------------------------|---------|
| | 450 | 480 |
| Константа скорости k , мин ⁻ⁿ | 1,0977 | 1,3995 |
| Фактор нестационарности, n | 0,2034 | 0,1073 |
| Эффективная константа скорости K , мин ⁻¹ | 1,5812 | 22,9275 |
| Энергия активации E_a , кДж/моль | 403,269 | |
| Энтропия ΔS , кДж/К | 0,562 | |

Таблица 3.6 – Эффективные кинетические константы, энергия активации и энтропия процесса термолиза фракции ТГКК 400-450 °С по выходу дистиллятов

| Кинетический параметр | Температура термолиза, °С | |
|--|---------------------------|--------|
| | 450 | 480 |
| Константа скорости k , мин ⁻ⁿ | 0,0332 | 1,2085 |
| Фактор нестационарности, n | 0,8613 | 0,1762 |
| Эффективная константа скорости K , мин ⁻¹ | 0,0192 | 2,9297 |
| Энергия активации E_a , кДж/моль | 758,227 | |
| Энтропия ΔS , кДж/К | 1,016 | |

Таблица 3.7 – Эффективные кинетические константы, энергия активации и энтропия процесса термоллиза фракции ТГКК 450+ °С по выходу дистиллятов

| Кинетический параметр | Температура термоллиза, °С | |
|--|----------------------------|--------|
| | 450 | 480 |
| Константа скорости k , мин ⁻ⁿ | 0,0554 | 0,3785 |
| Фактор нестационарности, n | 0,6882 | 0,5159 |
| Эффективная константа скорости K , мин ⁻¹ | 0,0149 | 0,1521 |
| Энергия активации E_a , кДж/моль | 349,956 | |
| Энтропия ΔS , кДж/К | 0,449 | |

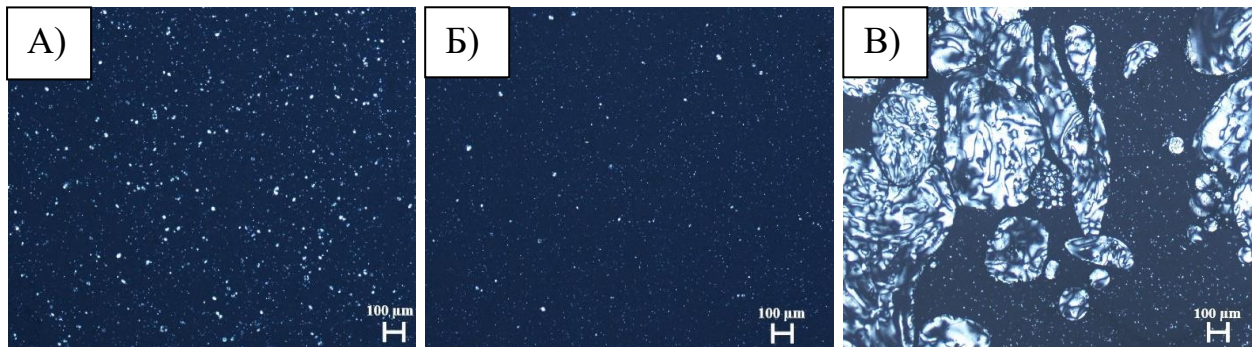
Важно отметить, что эффективные константы скорости термоллиза имеют значения от 0,0149 до 1,5812 мин⁻¹, что свидетельствует о диффузионном характере процесса, связанном с медленной стадией диффузии молекул и радикалов к активным центрам формирования углеродной матрицы и клеточными эффектами в жидкой 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 термоллизе фракции 400-450 °С, а наименьшее (349,96 кДж/моль) – при термоллизе 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.

Как видно из таблиц 3.5-3.7, энергия активации процесса термоллиза фракции 450+ °С существенно ниже энергии активации более низкокипящих фракций. Объясняется это тем, что во фракции 450+ °С сконцентрированы более высококипящие компоненты, конденсация которых требует меньшего количества энергии. По-видимому, это связано с тем, что фракция 450+ °С содержит ПАУ, которые являются автокатализаторами процесса термоллиза согласно представлениям А.А. Берлина [111] и В.А. Григоровской [109].

3.4 Структурно-химические закономерности формирования мезофазы при термолизе тяжелого газойля каталитического крекинга

Как было отмечено в главе 1, на структуру кокса влияет химический состав сырья процесса карбонизации, а именно содержание индивидуальных углеводородов в декантоyle. В рамках данной работы были получены коксы термолизом ТГКК и различных его фракций на ЛМУ. Процесс проводили при температурах 450 и 480 °С и атмосферном давлении в течение 240 мин после выхода на режим. Результаты исследований приведены на Рисунках 3.5-3.6.

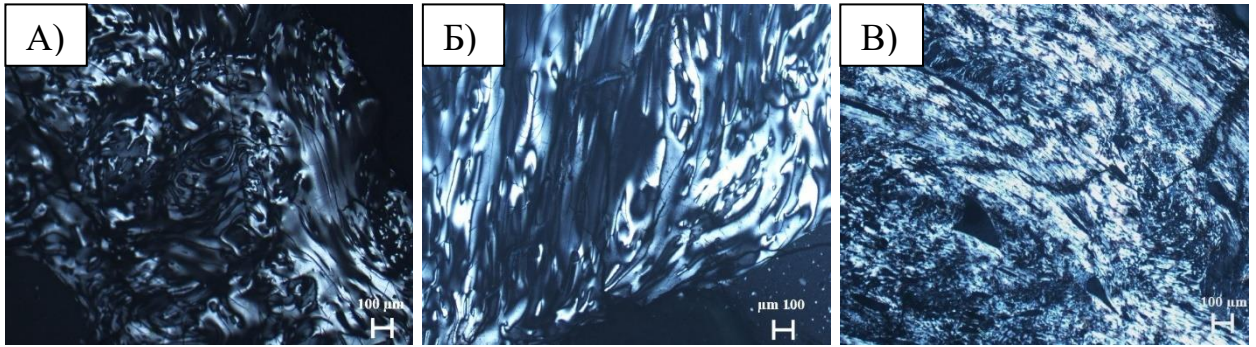


а – ТГКК; б – фракция 400-450 °С; в – фракция 450+ °С

Рисунок 3.5 – Микроструктура поверхности углеродных мезофаз, полученных при термолизе ТГКК и его фракций при температуре 450 °С

Как следует из Рисунка 3.5а, при температуре 450 °С для исходного ТГКК и фракции 400-450 °С (Рисунок 3.6б) не наблюдается выраженного зародышеобразования частиц мезофазы. Для фракции 450+ °С (Рисунок 3.5в) наблюдается образование значительного количества углеродной мезофазы, что может быть обусловлено присутствием значительного количества мезогенных ПАУ.

Оценка степени анизотропии показывает, что микроструктура поверхности углеродной мезофазы, полученной из фракции 450+ °С оценивается в 1,84% (Рисунок 3.5в). Низкая анизотропия объясняется беспорядочным расположением частиц с размером порядка 3 мкм.



а – ТГКК; б – фракция 400-450 °С; в – фракция 450+ °С

Рисунок 3.6 – Микроструктура поверхности коксов, полученных при термоллизе ТГКК и его фракций при температуре 480 °С

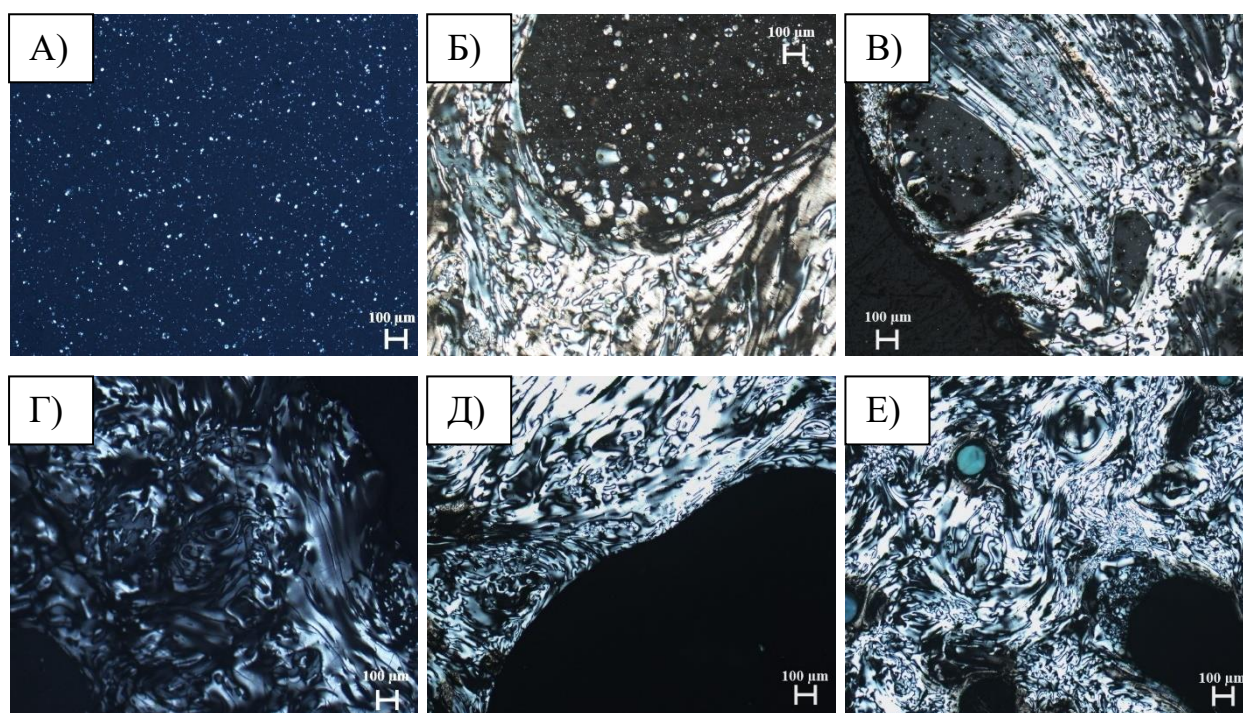
Как следует из Рисунка 3.6а, при температуре 480 °С для исходного ТГКК и фракции 400-450 °С наблюдается ярко выраженное формирование частиц мезофазы. Для фракции 450+ °С наблюдается более интенсивное формирование мезофазы, что подтверждает высказанные выше предположения.

Оценкой степени анизотропии установлено, что микроструктура поверхности углеродной мезофазы, полученной из ТГКК (Рисунок 3.6а), имеет степень анизотропии, равную 26,86%; углеродной мезофазы, полученной из фракции 400-450 °С – 22,64% (Рисунок 3.6б). При термоллизе фракции 450+ °С коксовый остаток имеет четкую анизотропную структуру. Проведена оценка качества углеродной структуры по ГОСТ 26132-84, которая составляет 7 баллов (Рисунок 3.6в). Таким образом фракция 450+ °С образует ярко выраженную анизотропную структуру.

Как видно на Рисунках 3.5-3.6, в процессе термоллиза более тяжелых фракций ТГКК при одинаковых режимах наблюдается наибольшая степень анизотропии кокса. Связано это, по-видимому, с тем, что по мере утяжеления фракции декантоля возрастает число бензольных колец в ароматических углеводородах. Оценка степени анизотропии структуры показывает, что при температуре 480 °С начинается формирование частиц мезофазы, что подтверждают значения от 22,64 до 26,86%.

3.5 Влияние температурно-временных режимов на формирование мезофазы

В рамках данной работы было изучено влияние двух параметров процесса термолиза ТГКК на структуру получаемой мезофазы: температуры и времени. При изучении влияния температуры термолиза на качество кокса приняты следующие значения данного параметра: 450, 460, 470, 480, 490, 500 °С. Процесс проводили при атмосферном давлении в течение 240 мин после выхода на режим. Результаты исследований приведены на Рисунке 3.7.



а – 450 °С; б – 460 °С; в – 470 °С; г – 480 °С; д – 490 °С; е – 500 °С

Рисунок 3.7 – Микроструктура поверхности коксов, полученных при термолизе ТГКК при температурах

На основе исследования образцов по ГОСТ 26132-84 установлено, при температуре термолиза 450 °С происходит зародышеобразование наночастиц мезофазы размером менее 10 нм (Рисунок 3.7а). При температуре термолиза 460 °С наблюдается увеличение частиц мезофазы до 100 нм и выше за счет

коалесценции первичных структур (Рисунок 3.8б). При температуре термолита 470 °С образуются вытянутые нитевидные структуры мезофазы микронных размеров (Рисунок 3.7в). При температуре термолита 480 °С формируются кристаллиты из нитевидных структур мезофазы (Рисунок 3.7г). При температурах термолита 490 и 500 °С наблюдается дальнейшее увеличение размеров структур с формированием частиц игольчатого кокса (Рисунки 3.7д и 3.7е).

На Рисунке 3.8 показана зависимость степени анизотропии микроструктуры поверхности коксов в зависимости от температуры процесса термолита ТГКК, проводимого в течение 240 мин.

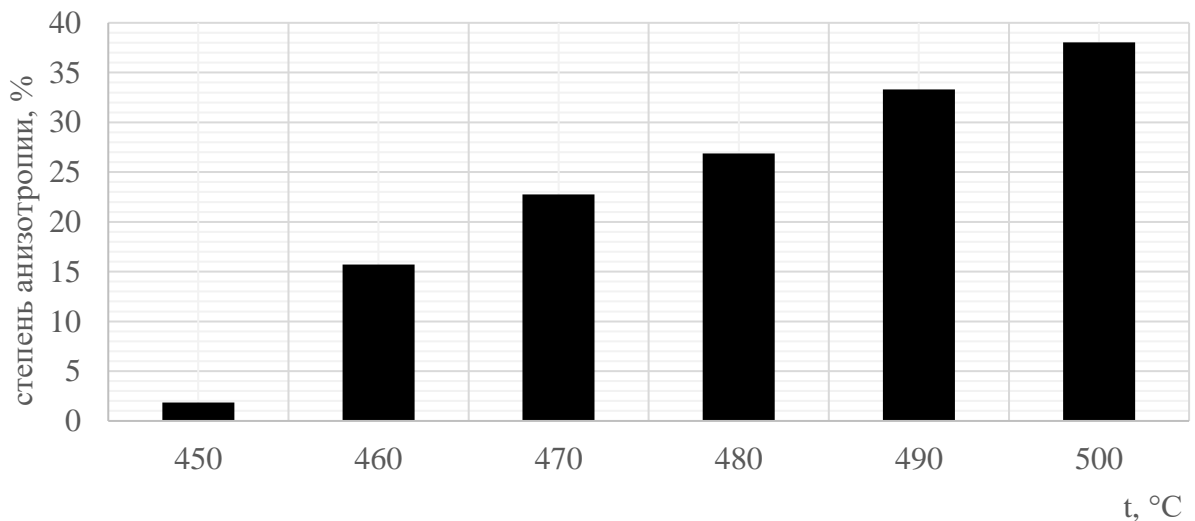


Рисунок 3.8 – Зависимость степени анизотропии поверхности коксов в зависимости от температуры процесса термолита ТГКК, проводимого в течение 240 мин

При изучении влияния времени термолита на качество кокса были приняты следующие значения данного параметра: 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 мин (после выхода на режим). Процесс проводили при атмосферном давлении при температурах 450, 480, 500 °С. Результаты исследований приведены на Рисунках 3.9, 3.11, 3.13 и в Таблице 3.8.

На Рисунке 3.9 приведена кинетика формирования мезофазы при температуре 450 °С.

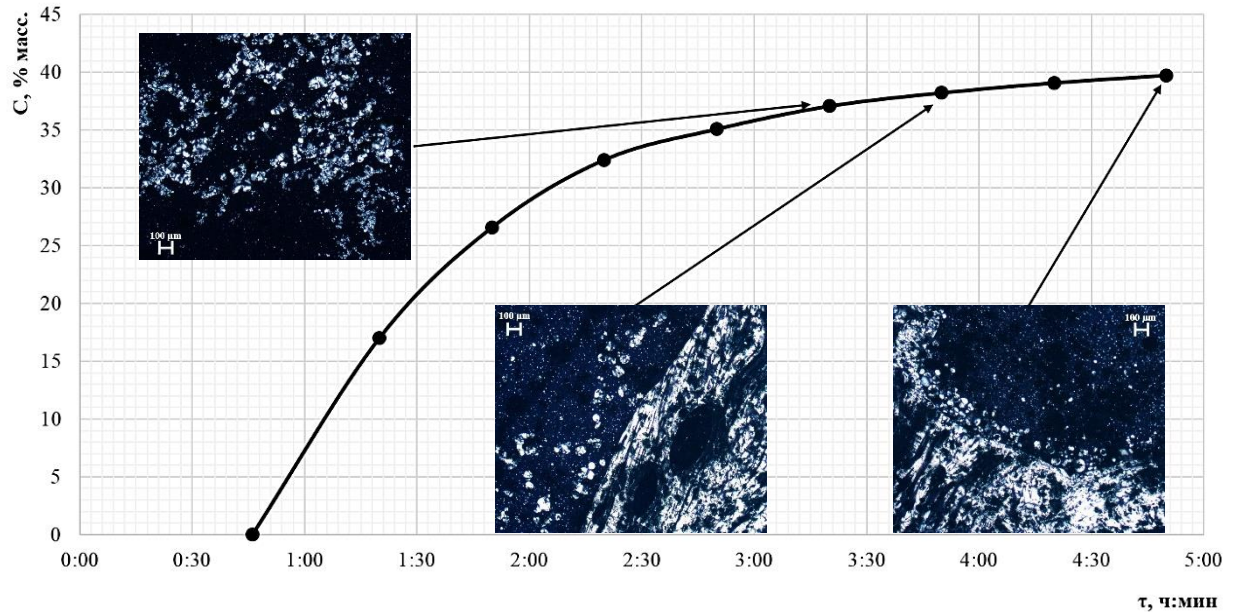


Рисунок 3.9 – Кинетика формирования мезофазы при температуре 450 °С

На основе исследования образцов из Рисунка 3.9 по ГОСТ 26132-84 установлено, на протяжении всего процесса термоллиза при 450 °С происходит увеличение размеров глобул мезофазы за счет коалесценции, однако образование волокнистой структуры не возникает. Отсюда следует, что при данном температурном режиме формирование кокса игольчатой структуры невозможно, либо для этого потребуется более высокая длительность процесса термоллиза, что в производственных масштабах окажется крайне неэффективным.

На Рисунке 3.10 показана зависимость степени анизотропии микроструктуры поверхности коксов от длительности процесса термоллиза ТГКК при температуре 450 °С.

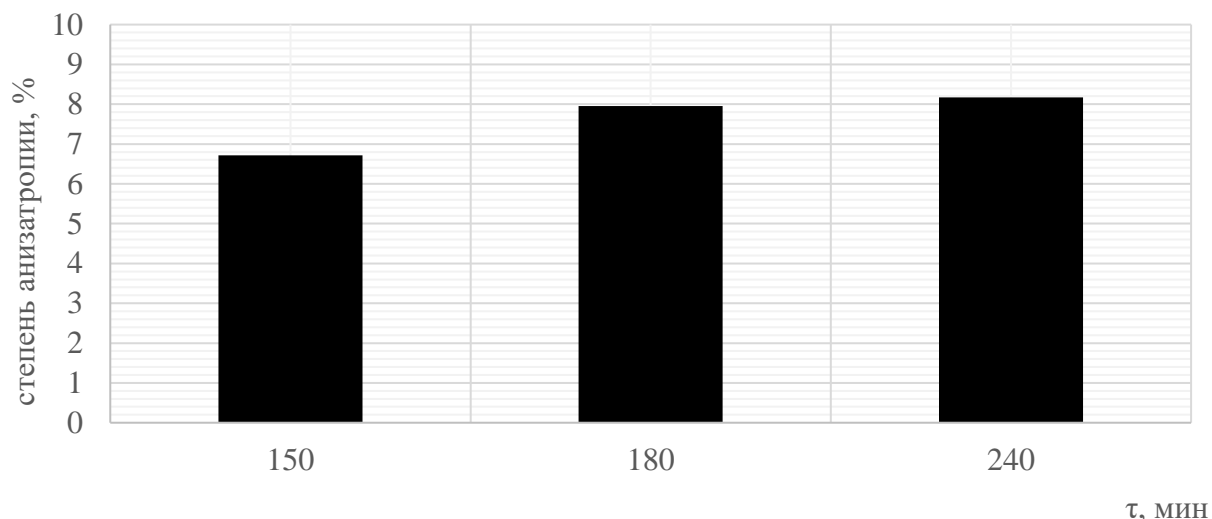


Рисунок 3.10 – Зависимость степени анизотропии микроструктуры поверхности коксов в зависимости от длительности процесса термолитза ТГКК при температуре 450 °С

На Рисунке 3.11 приведена кинетика формирования мезофазы при температуре 480 °С.

На основе исследования образцов из Рисунка 3.11 по ГОСТ 26132-84 установлено, на 60-й минуте процесса термолитза при 480 °С наблюдается зародышеобразование наночастиц мезофазы размером менее 10 нм. На 90-й минуте наночастицы мезофазы коалесцируются, увеличиваясь в размерах до 100 нм и больше. На 120-й минуте процесса продолжается коалесценция частиц мезофазы с образованием изотропной коксовой структурой. На 180-й минуте процесса термолитза формируется мелковолокнистая структура кокса. На 210-й и 240-й минуте процесса термолитза наблюдается формирование нитевидной структуры кокса.

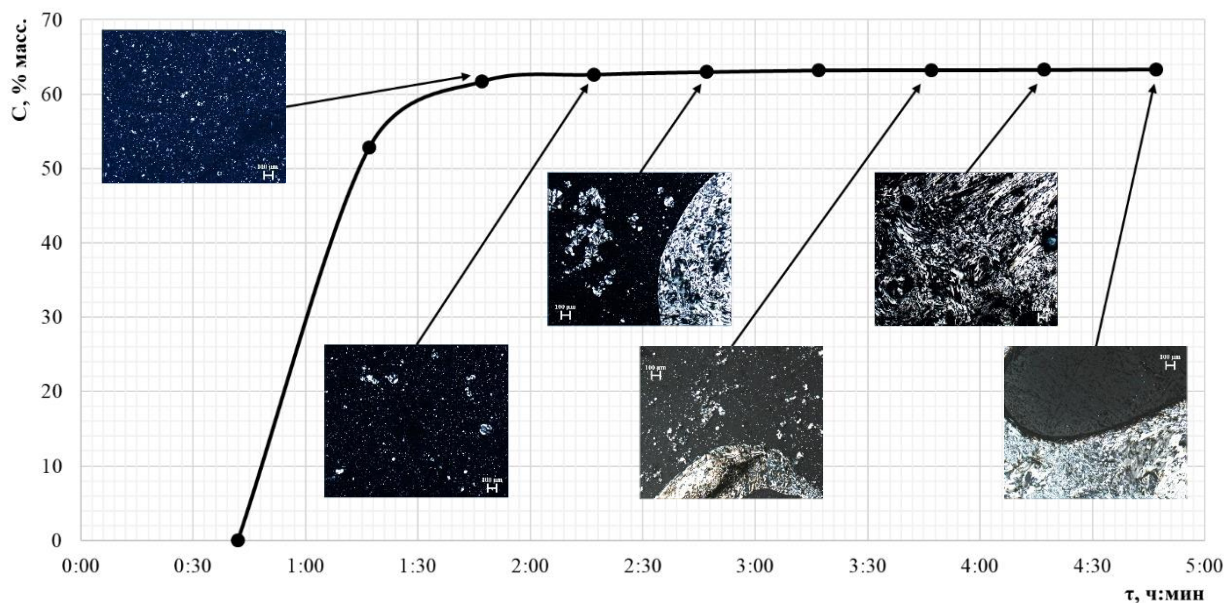


Рисунок 3.11 – Кинетика формирования мезофазы при температуре 480 °С

Однако даже при таком температурном режиме полученный кокс не достигает игольчатой структуры, что подтверждает оценка степени анизотропии микроструктуры поверхности коксов, приведенная ниже.

На Рисунке 3.12 показана зависимость степени анизотропии микроструктуры поверхности коксов от длительности процесса термолиза ТГКК при температуре 480 °С.

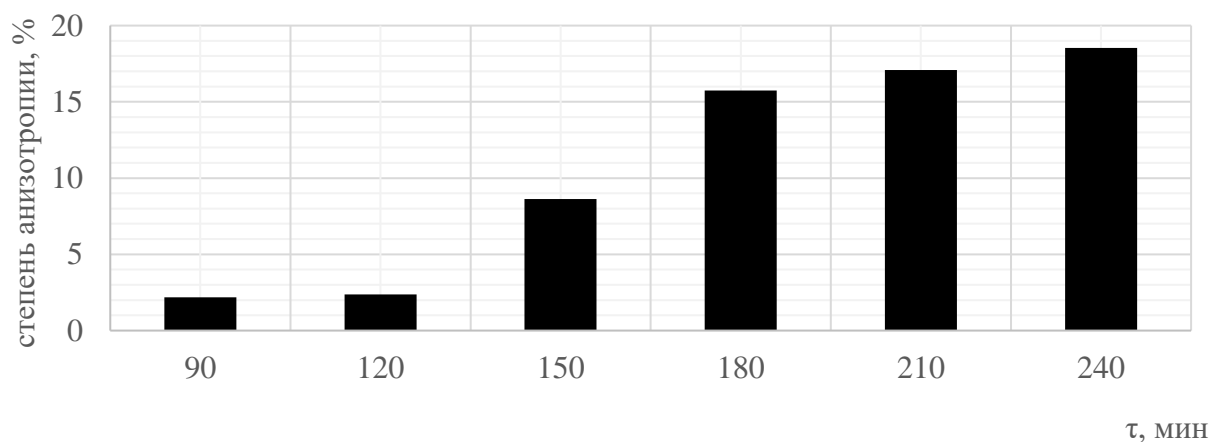


Рисунок 3.12 – Зависимость степени анизотропии микроструктуры поверхности коксов в зависимости от длительности процесса термолиза ТГКК при температуре 480 °С

На рисунке 3.14 приведена кинетика формирования мезофазы при температуре 500 °С.

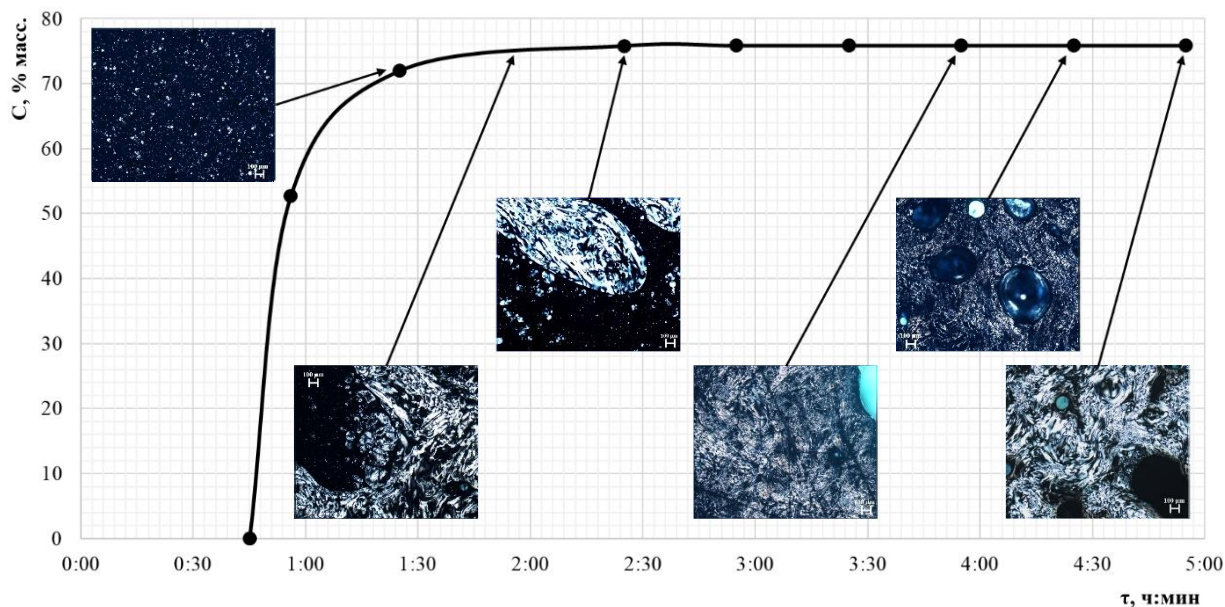


Рисунок 3.13 – Кинетика формирования мезофазы из исходного ТГКК при температуре 500 °С

На основе исследования образцов из Рисунка 3.13 по ГОСТ 26132-84 установлено, уже на 60-й минуте процесса термолиза при 500 °С наблюдается зародышеобразование наночастиц мезофазы с размерами более 10 нм, а на 90-й минуте процесса формируются волокнистая коксовая структура, волокна которой увеличиваются на 120-й минуте процесса термолиза. На 180-й минуте процесса термолиза крупноволокнистая структура переходит в мелкоигльчатую, которая к концу процесса (240 мин) термолиза переходит в среднеигльчатую.

На Рисунке 3.14 показана зависимость степени анизотропии микроструктуры поверхности коксов от длительности процесса термолиза ТГКК при температуре 500 °С.

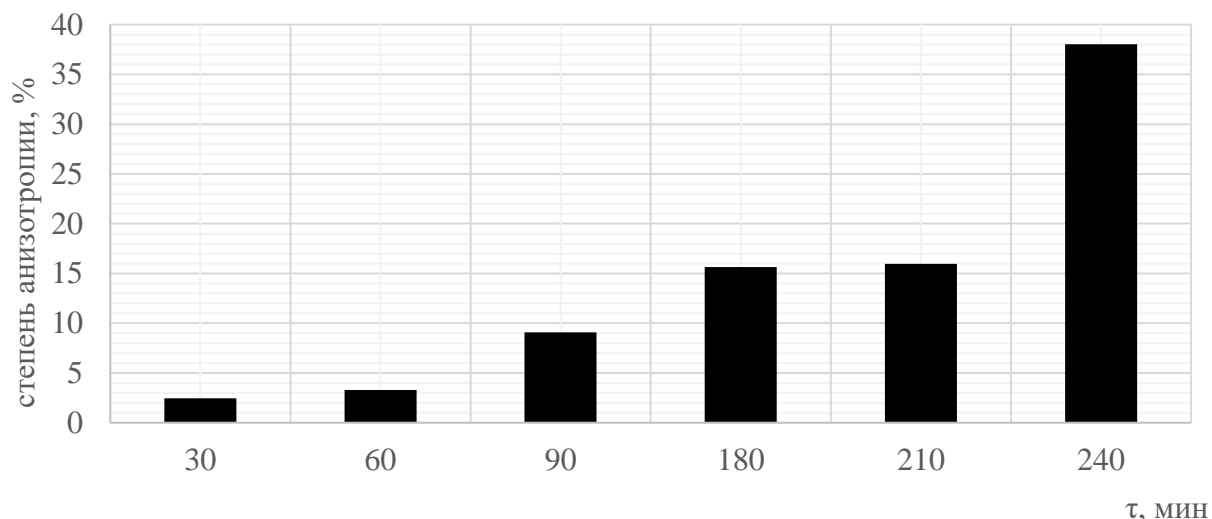


Рисунок 3.14 – Зависимость степени анизотропии микроструктуры поверхности коксов в зависимости от длительности процесса термолиза ТГКК при температуре 500 °С

Как видно на Рисунках 3.9, 3.11, 3.13 и в Таблице 3.8, увеличение продолжительности процесса термолиза влияет на образование мезофазы, ее коалесценцию и образование игольчатой структуры таким же образом, как и повышение температуры.

Однако стоит обратить внимание на то, что высокая скорость образования мезофазы и формирования сложной кристаллической структуры может привести к возникновению «клеточного» эффекта, в результате которой некарбонизированная часть сырья оказывается внутри углеродной матрицы, поэтому летучие вещества не успевают удаляться. Следовательно, в результате слишком высоких температур процесса термолиза линейная скорость выхода летучих веществ может снизиться таким образом, что ее будет недостаточно для формирования игольчатой структуры.

По Рисункам 3.10, 3.12, 3.14 можно заметить, что при большей длительности процесса термолиза ТГКК увеличивается качество микроструктуры поверхности мезофазы, причем наибольших значений она достигает при температуре процесса 500 °С.

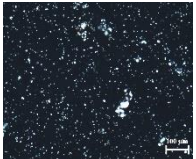
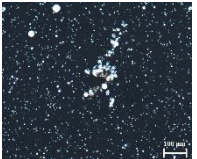
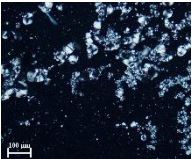
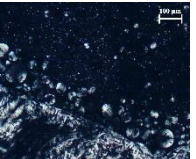
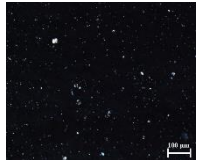
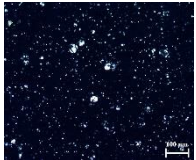
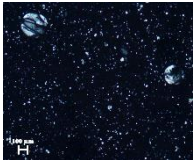
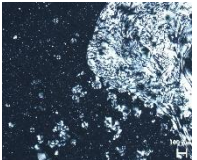
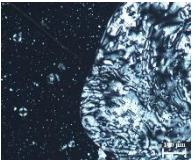
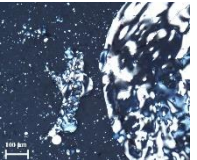
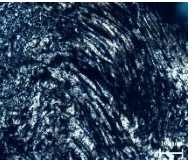
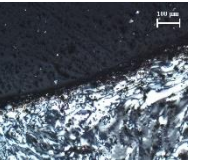
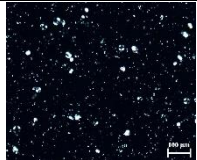
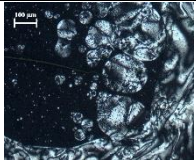
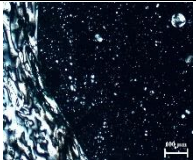
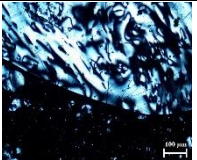
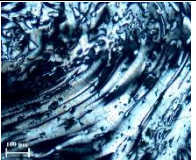
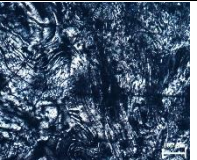
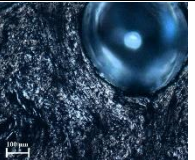
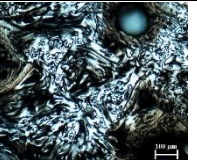
Выводы к разделу 3.5.

В Таблице 3.8 показано изменение микроструктуры поверхности коксов, полученных при термолизе ТГКК при температурах 450-500 °С и продолжительности 30-240 мин. На Рисунках 3.15-3.17 отражено изменение балльной оценки микроструктуры поверхности коксов в зависимости от длительности процесса термолиза ТГКК при температурах 450-500 °С.

Исследование образцов, указанных в Таблице 3.8, по ГОСТ 26132-84 показало, что при термолизе ТГКК при 450 °С существенных изменений в структуре мезофазы не наблюдается, а степень анизотропии микроструктуры поверхности мезофазы увеличивается лишь с 6,7% до 8,1% при увеличении длительности термолиза с 150 до 240 мин.

Более сложной и неоднородной структура мезофазы становится при 480 °С. Так, заметно, что при длительности термолиза с 30 до 90 мин наблюдается зародышеобразование с коалесценцией глобул мезофазы, а с 120 до 150 мин структуры мезофазы приобретают нитевидный характер. При 180 мин структура мезофазы становится волокнистой, и ближе к завершению процесса термолиза (210-240 мин) структура становится мелкоигольчатой. Тем не менее, степень анизотропии микроструктуры поверхности мезофазы увеличивается лишь с 2,1 до 18,5%.

Таблица 3.8 – Углеродные мезофазы, полученные при термоллизе ТГКК при температурах 450-500 °С и продолжительности 30-240 мин

| Температура $t, ^\circ\text{C}$ | Длительность коксования τ , мин | | | | | | | |
|------------------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 | 210 | 240 |
| 450 | Вязкотекучий остаток | Аморфный пек | Аморфный пек | Аморфный пек |  |  |  |  |
| 480 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 500 |  |  |  |  |  |  |  |  |

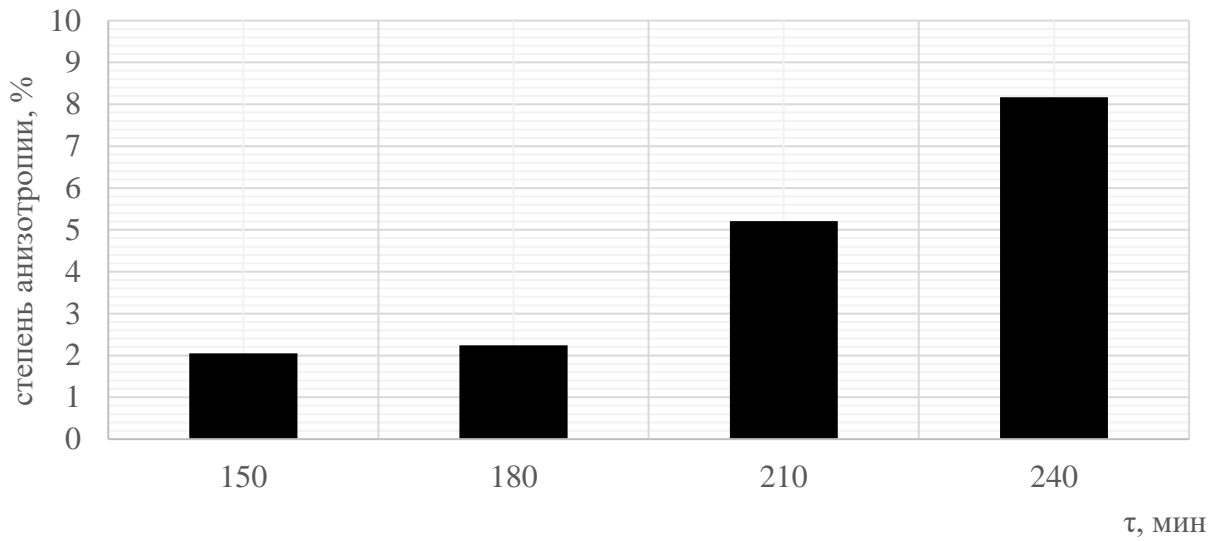


Рисунок 3.15 – Зависимость степени анизотропии микроструктуры поверхности коксов в зависимости от длительности процесса термолиза ТГКК при температуре 450 °С

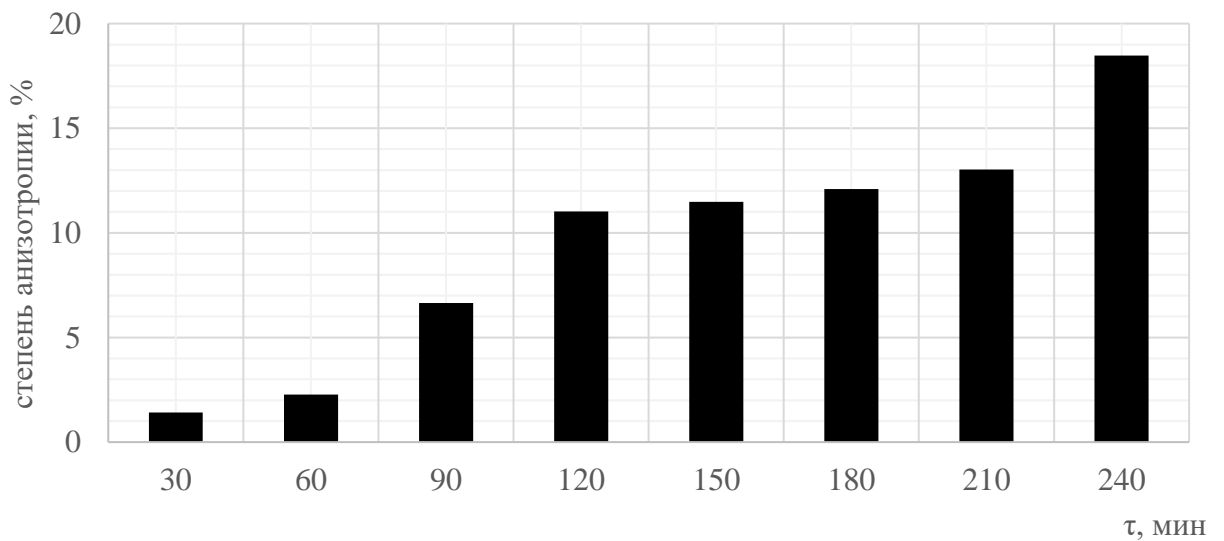


Рисунок 3.16 – Зависимость степени анизотропии микроструктуры поверхности коксов в зависимости от длительности процесса термолиза ТГКК при температуре 480 °С

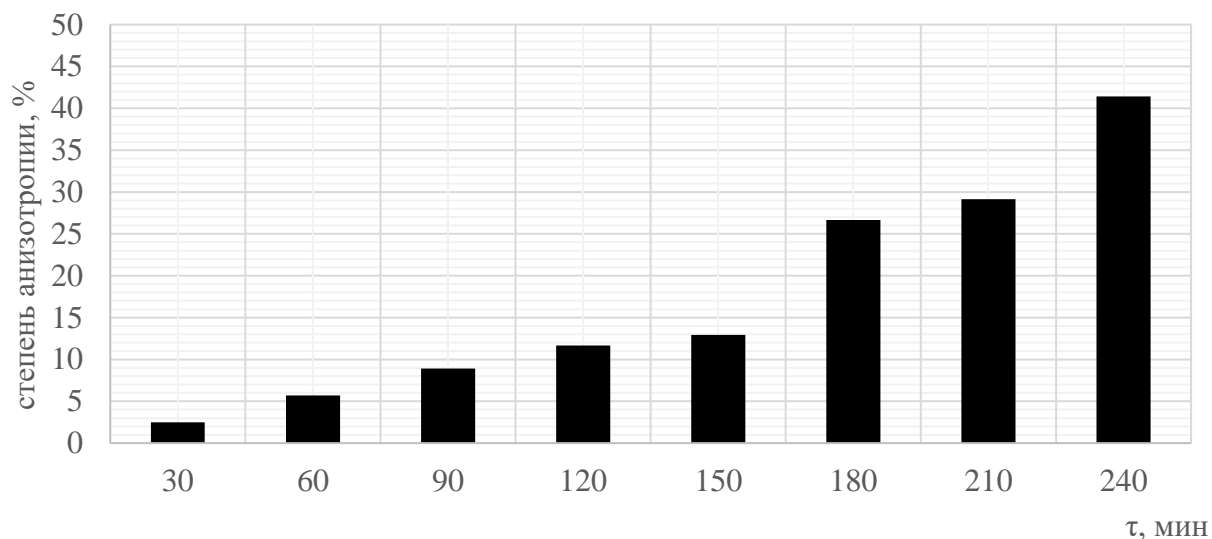


Рисунок 3.17 – Зависимость степени анизотропии микроструктуры поверхности коксов в зависимости от длительности процесса термолиза ТГКК при температуре 500 °С

Наилучшая структура мезофазы образуется при термолизе при 500 °С в течение 240 мин. Качество углеродной мезофазы составляет 7 баллов. К тому же, уже в начале процесса термолиза ТГКК (30 мин) формируются частицы мезофазы размерами от 10 до 100 нм, на 60-й мин коалесцированные частицы мезофазы достигают микронных, на с 90 до 120 мин структура становится нитевидной. На 150-й минуте термолиза структура мезофазы становится волокнистой, а на 180-й и 210-й – мелкоигольчатой, и качество микроструктуры при трех моментах времени увеличивается до 5 баллов. А к концу процесса термолиза (240 мин) структура мезофазы становится среднеигольчатой и составляет 7 баллов.

Таким образом, исследование структуры мезофазы по ГОСТ 26132-84 при различных температурно-временных режимах показало, что при увеличении температуры термолиза с 450 до 500 °С степень анизотропии увеличивается с 8,17 до 41,40%, притом при 500 °С и длительности термолиза 240 мин качество микроструктуры мезофазы достигает 7 баллов.

3.6 Кинетика изменения физико-химических свойств дистиллятов термолиза

3.6.1 Изменение коксуемости по Конрадсону для дистиллятов коксования

Исследование коксуемости проводилось методом ЭФС (глава 2). Коксуемость по Конрадсону, характеризует выход кокса и определяется количеством бензольных ядер в молекулах ПАУ [206].

На Рисунках 3.18-3.20 приведено изменение коксуемости дистиллятов коксования ТГКК, полученных при температурах 450, 480 и 500 °С и при длительности процесса от 2 до 240 мин.

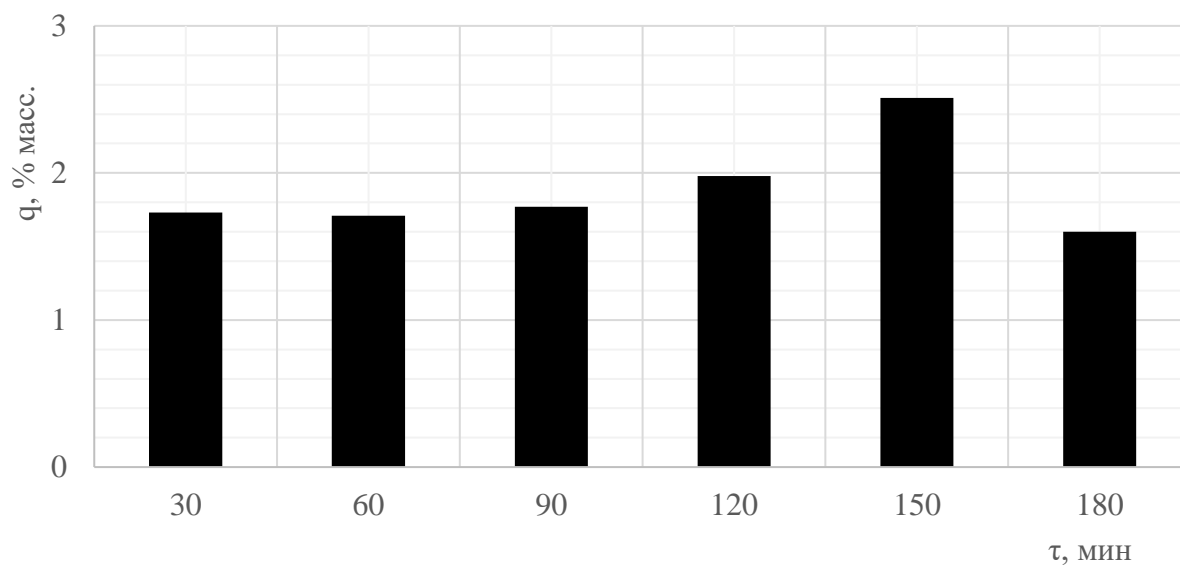


Рисунок 3.18 – Распределение коксуемости дистиллята коксования ТГКК, полученного при 450 °С, по времени процесса

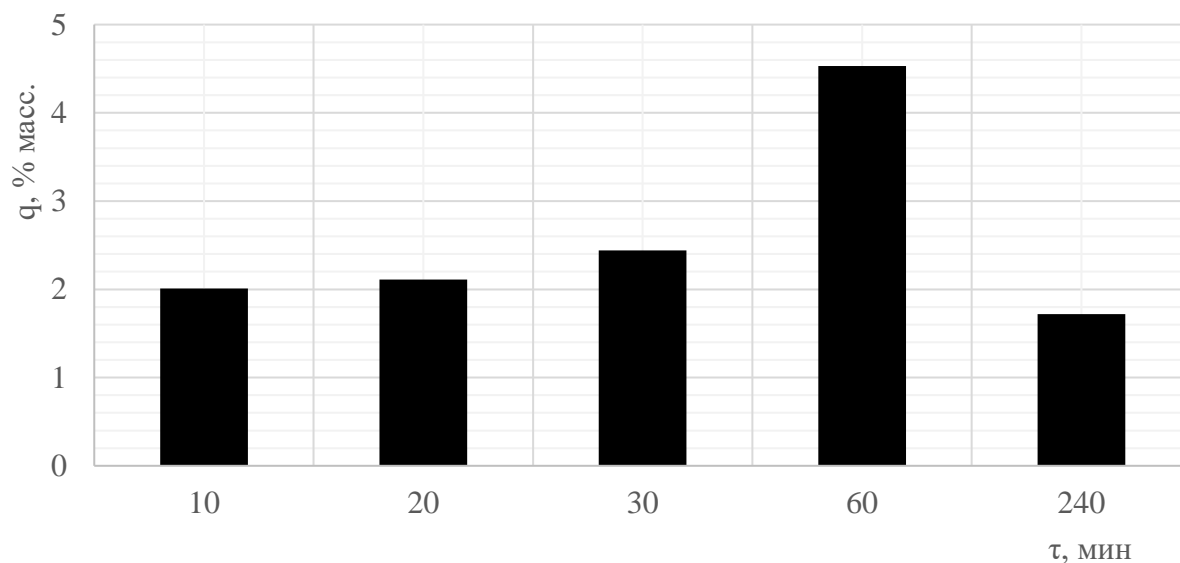


Рисунок 3.19 – Распределение коксуетности дистиллята коксования ТГКК, полученного при 480 °С, по времени процесса

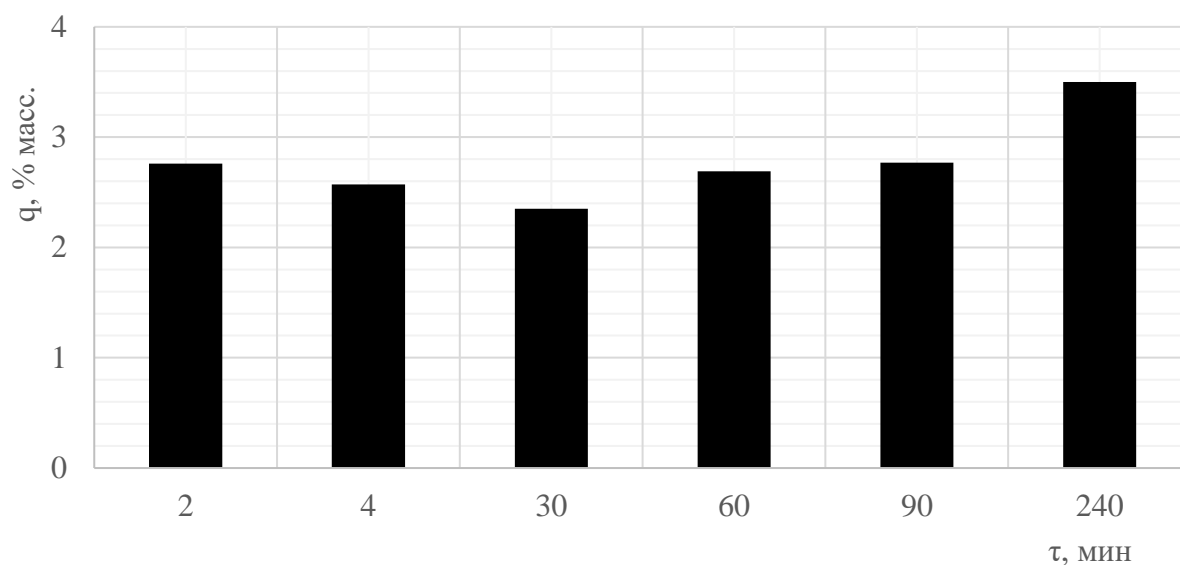


Рисунок 3.20 – Распределение коксуетности дистиллята коксования ТГКК, полученного при 500 °С, по времени процесса

Следует отметить, что с увеличением длительности термолиза наблюдается рост коксуетности дистиллятов примерно в 2-3 раза. Это свидетельствует об увеличении доли полициклической ароматики в дистиллятах термолиза.

Таким образом, прохождение коксуемости дистиллятов термолиза через максимум связано, вероятно, с накоплением ПАУ вследствие термоконденсации ароматических углеводородов, которые частично испаряются или подвергаются деструкции и в результате попадают в жидкую фазу. Дальнейшее снижение количества ПАУ в дистилляте связано с процессом конденсации ПАУ и образованием мезофаз, которые устойчивы и в меньшей степени подвергаются деструкции. В результате доля ПАУ в дистилляте уменьшается, соответственно, уменьшается коксуемость.

3.6.2 Изменение среднечисловой молекулярной массы дистиллятов коксования

Среднечисловая молекулярная масса дистиллятов определялась методом ЭФС. На Рисунках 3.21-3.23 приведено изменение среднечисловой молекулярной массы дистиллятов коксования ТГКК, полученных при температурах 450, 480 и 500 °С и при длительности процесса от 2 до 240 мин.

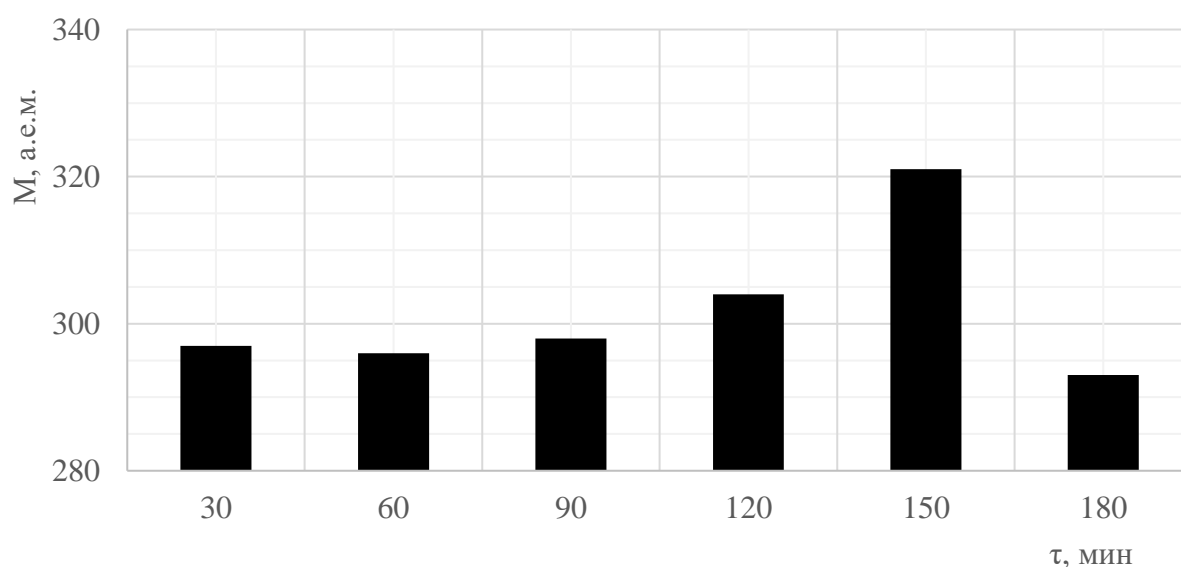


Рисунок 3.21 – Распределение среднечисловой молекулярной массы дистиллята коксования ТГКК, полученного при 450 °С, по времени процесса

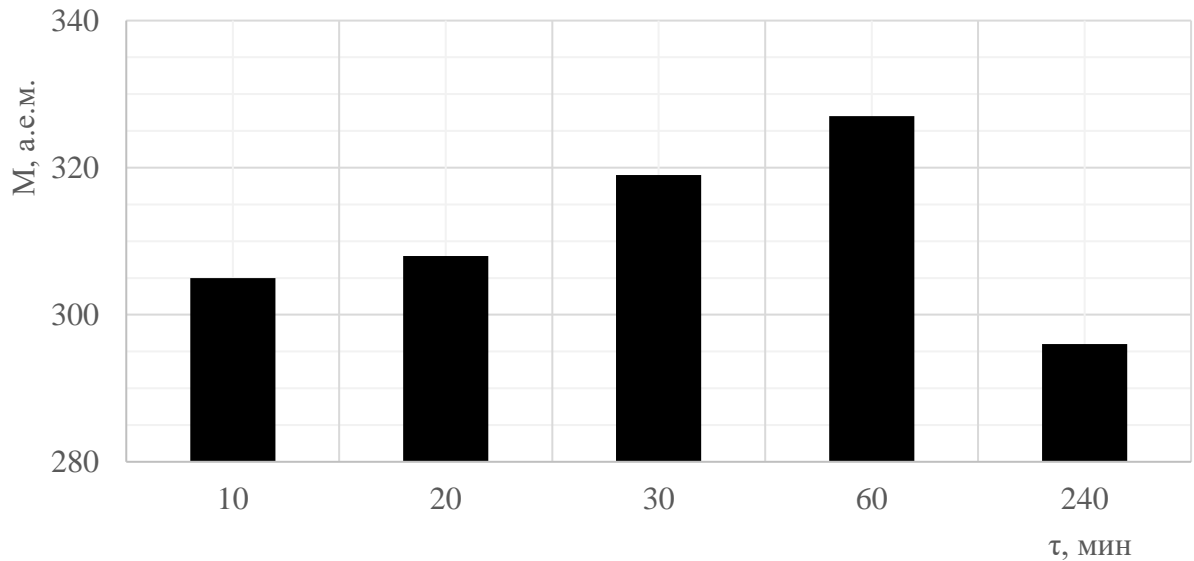


Рисунок 3.22 – Распределение среднечисловой молекулярной массы дистиллята коксования ТГКК, полученного при 480 °С, по времени процесса

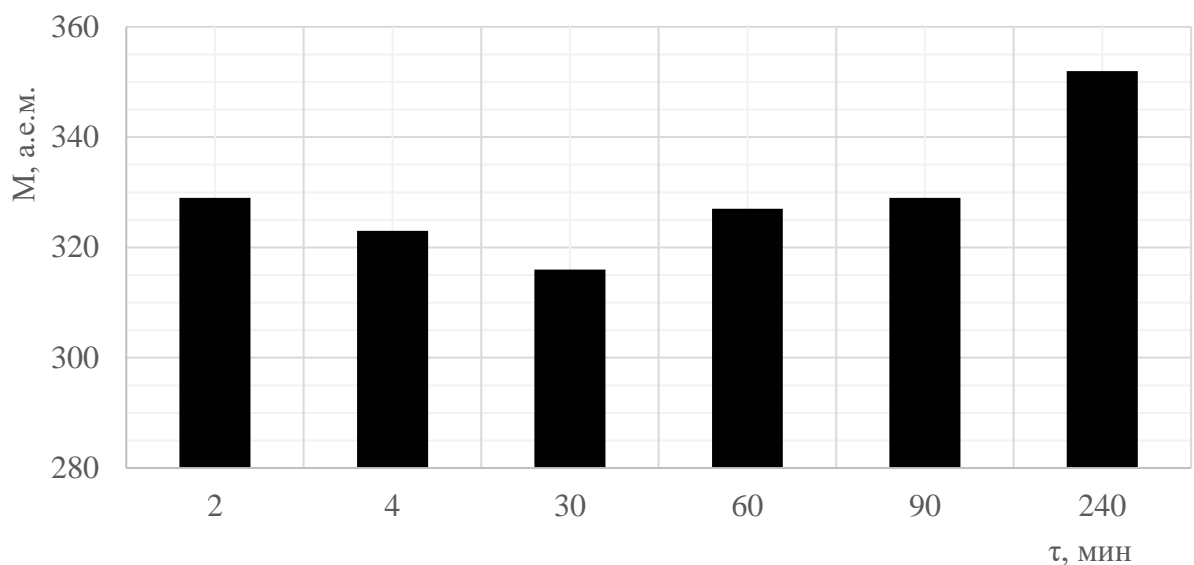


Рисунок 3.23 – Распределение среднечисловой молекулярной массы дистиллята коксования ТГКК, полученного при 500 °С, по времени процесса

Как видно из Рисунков 3.21-3.23, значение среднечисловой молекулярной массы дистиллятов варьируется от 293 до 352 а.е.м. Стоит отметить, что незначительный разброс значений среднечисловой молекулярной массы при каждом выбранном температурном режиме

свидетельствует о сохранении однотипного деструктивного механизма формирования жидких продуктов термоллиза на всех стадиях химического превращения за исключением 500 °С. При температурах 450 и 480 °С наблюдается экстремальный характер изменения среднечисловой молекулярной массы, что говорит об усилении процессов термоконденсации в процессе формирования мезофазы.

Дальнейшее снижение среднечисловой молекулярной массы по мере углубления процесса термоллиза свидетельствует об образовании мезофазы за счет конденсации ароматических углеводородов, что совпадает с изменением коксуюемости.

Таким образом, прохождение среднечисловой молекулярной массы дистиллятов термоллиза через максимум связано, вероятно, с накоплением ПАУ вследствие деструкции и испарения легких ароматических углеводородов в начальной стадии. Эти углеводороды частично испаряются или подвергаются деструкции и в результате попадают в жидкую фазу. Дальнейшее снижение количества ПАУ в дистилляте связано с процессом конденсации и образованием мезофазы. Образуются углеводороды, которые более термостабильны и в меньшей степени подвергаются деструкции. В результате доля ПАУ в дистилляте уменьшается, соответственно, уменьшается среднечисловая молекулярная масса.

3.6.3 Изменение концентрации парамагнитных центров дистиллятов коксования

Концентрацию ПМЦ в дистиллятах изучали на спектрометре ЭПР (глава 2). Кинетику накопления в дистилляте стабильных свободных радикалов углеродного типа характеризует рост ПМЦ. Изменение концентрации ПМЦ дистиллятов коксования ТГКК, полученных при

температурах 450, 480 и 500 °С и при длительности процесса от 2 до 240 мин, приведено на Рисунках 3.24-3.26.

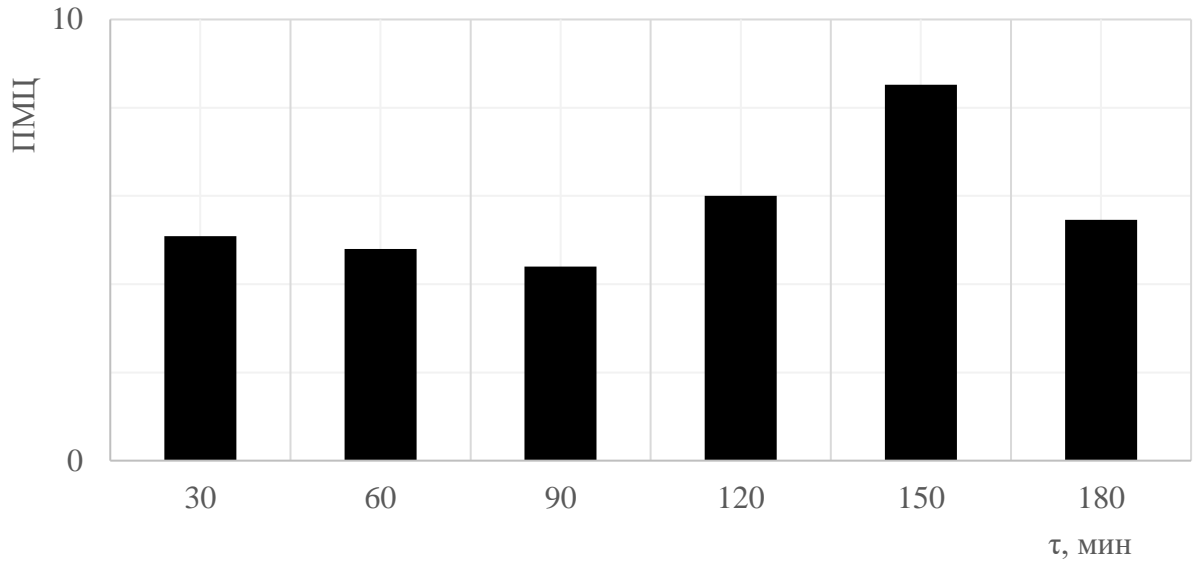


Рисунок 3.24 – Зависимость углеродных ПМЦ дистиллята коксования ТГКК, полученного при 450 °С, от времени процесса, 10^{18} спин/см³

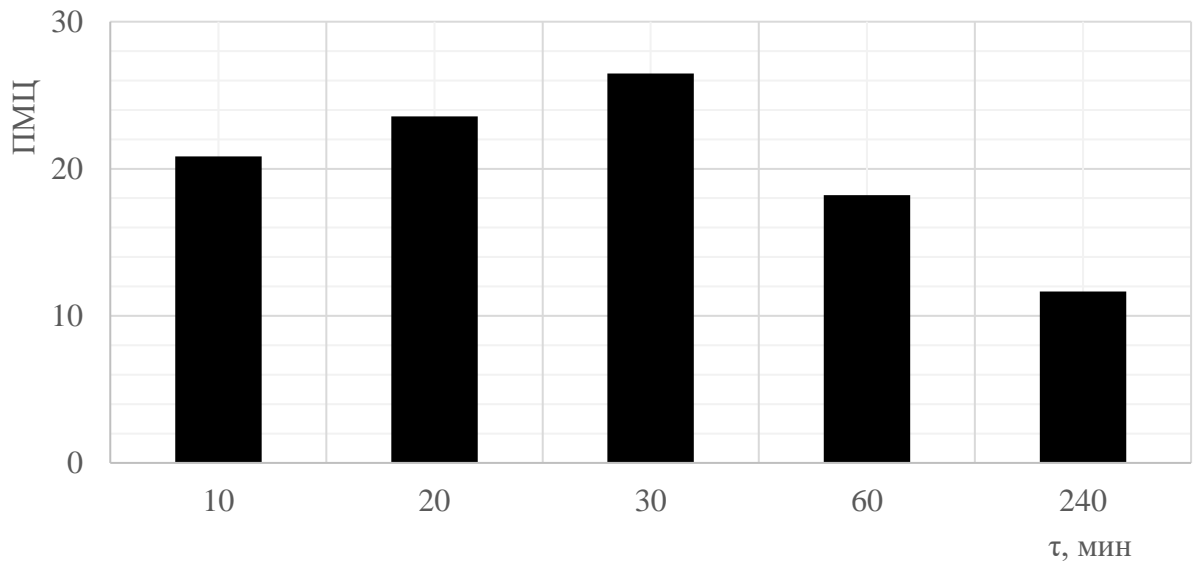


Рисунок 3.25 – Зависимость углеродных ПМЦ дистиллята коксования ТГКК, полученного при 480 °С, от времени процесса, 10^{18} спин/см³

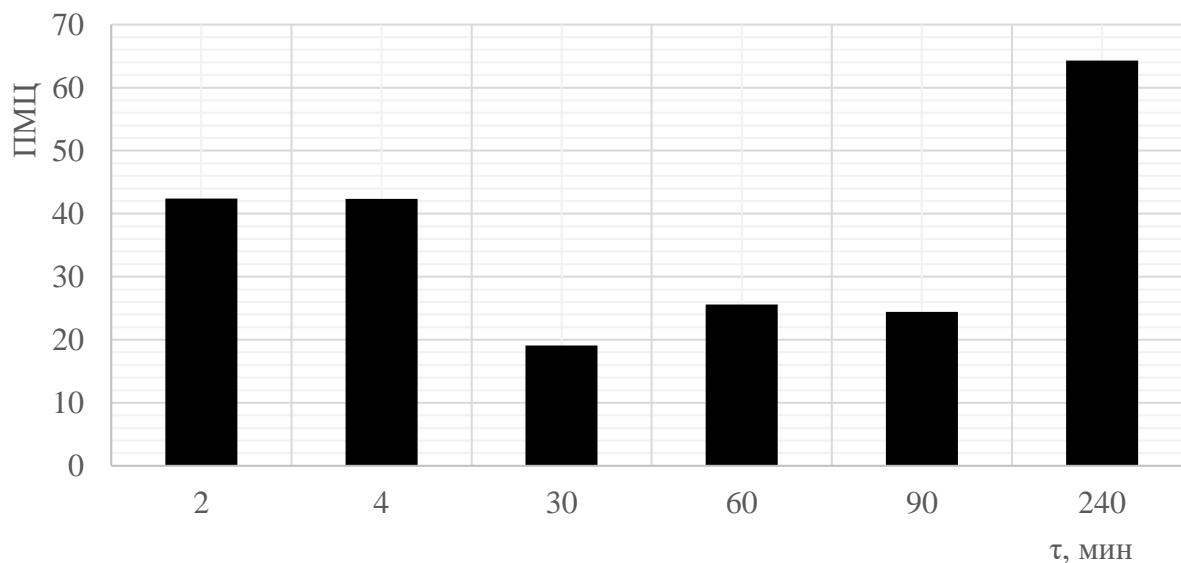


Рисунок 3.26 – Зависимость углеродных ПМЦ дистиллята коксования ТГКК, полученного при 500 °С, от времени процесса, 10^{18} спин/см³

Как видно на Рисунках 3.24-3.26, значения ПМЦ лежат в пределах $4,40-64,31 \cdot 10^{18}$ спин/см³, и при повышении температуры процесса термоллиза 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 радикалов и последующей их рекомбинации при формировании мезофазы.

Повышение концентрации свободных стабильных радикалов при температуре 450 °С связано с деструкцией слабых углеродных связей при коксовании сырья, а экстремальный характер изменения при 500 °С связан, по-видимому, с накоплением спинов больших ПАУ и ростом интенсивности процессов с участием свободных и стабильных радикалов.

3.7 Исследование макрокинетических особенностей процесса термоллиза тяжелых газойлей каталитического крекинга

При термоллизе ТГКК можно выделить ряд стадий, описываемых кинетикой образования дистиллята и изменением их ФХС.

На Рисунке 3.27 показана двухстадийная кинетика процесса термолиза ТГКК при 450 °С.

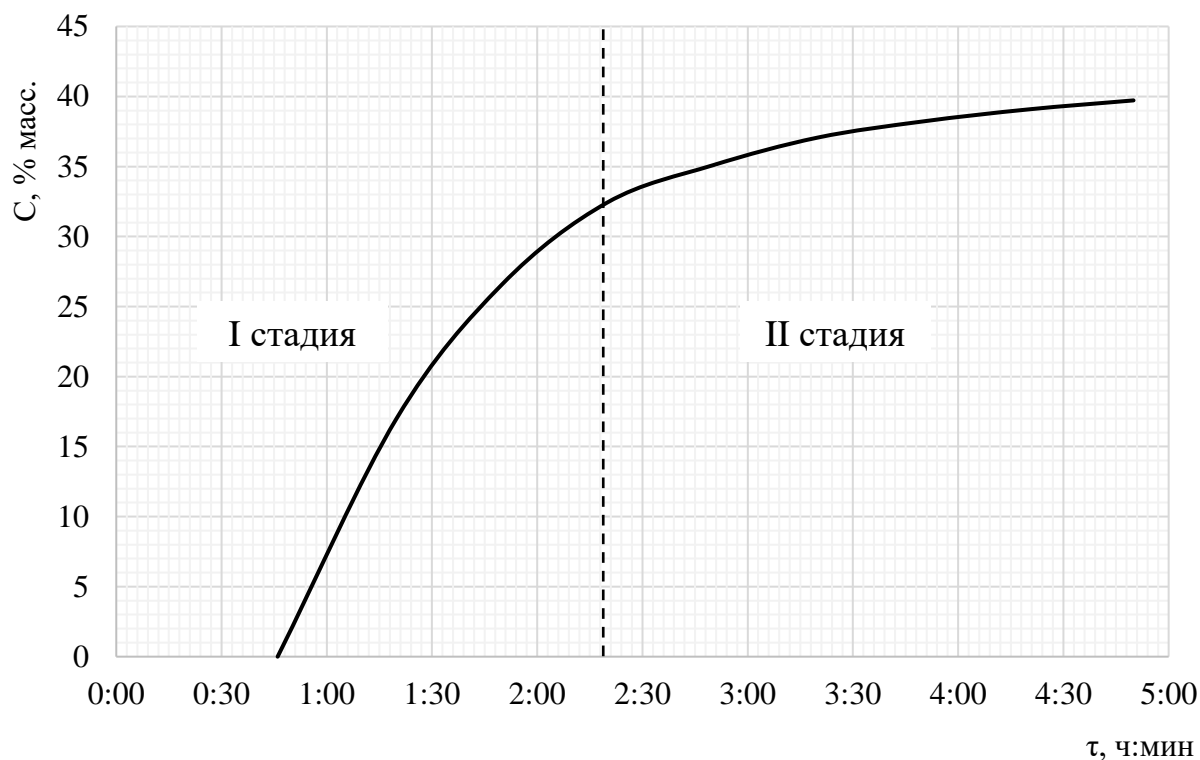


Рисунок 3.27 – Кинетические стадии процесса термолиза ТГКК при 450 °С

При термолизе ТГКК при 450 °С на первой стадии происходят массообменные процессы (испарение) и разрыв слабых химических связей, вторая стадия сопровождается усилением деструктивных процессов за счет разрыва более прочных ковалентных связей, а также возникновением «клеточного» эффекта в результате рекомбинации свободных радикалов в вязкой среде по причине недостаточного количества мезофазы.

На Рисунке 3.28 показана трехстадийная кинетика процесса термолиза ТГКК при 480 °С.

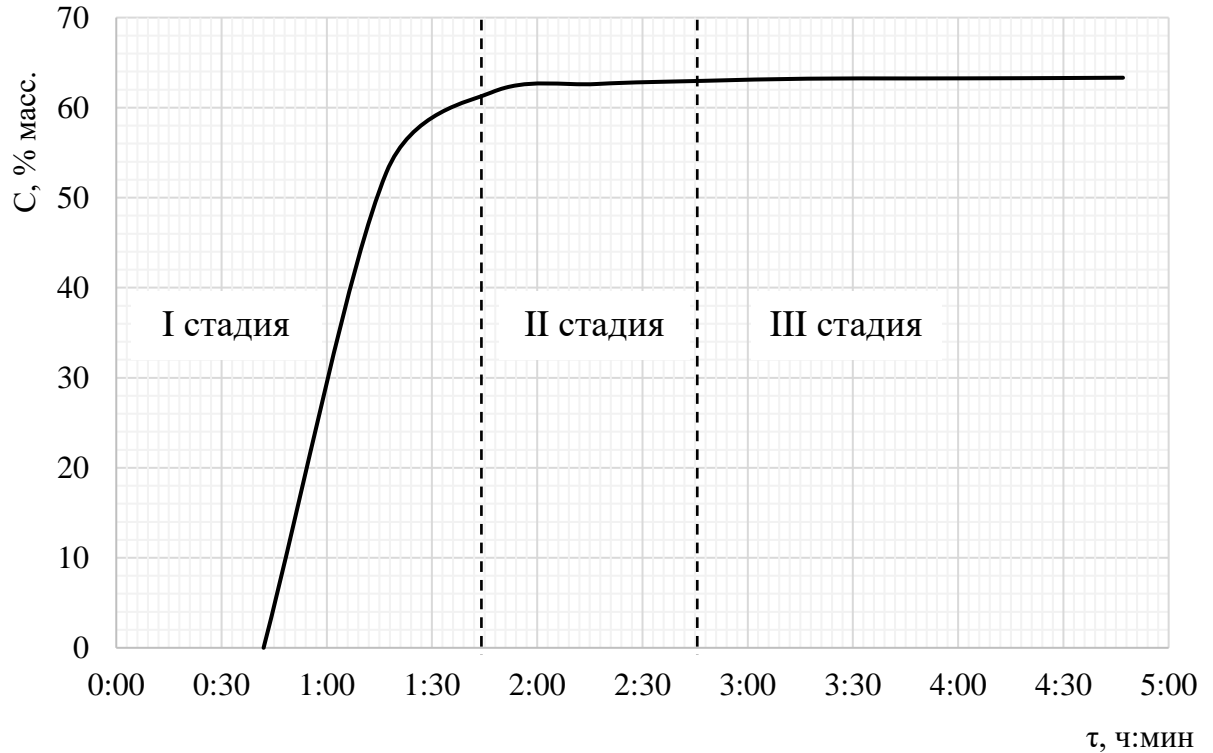


Рисунок 3.28 – Кинетические стадии процесса термоллиза ТГКК при 480 °С

При термоллизе ТГКК при 480 °С происходят такие же процессы, однако диффузные процессы с меньшей скоростью, а деструктивные с большей, что подтверждается резким увеличением концентрации стабильных радикалов и объясняется формированием мезофазы в вязкой реакционной среде. Поэтому при данной температуре возможны затруднения при коксо- и пекообразовании.

На Рисунке 3.29 показана трехстадийная кинетика процесса термоллиза ТГКК при 500 °С.

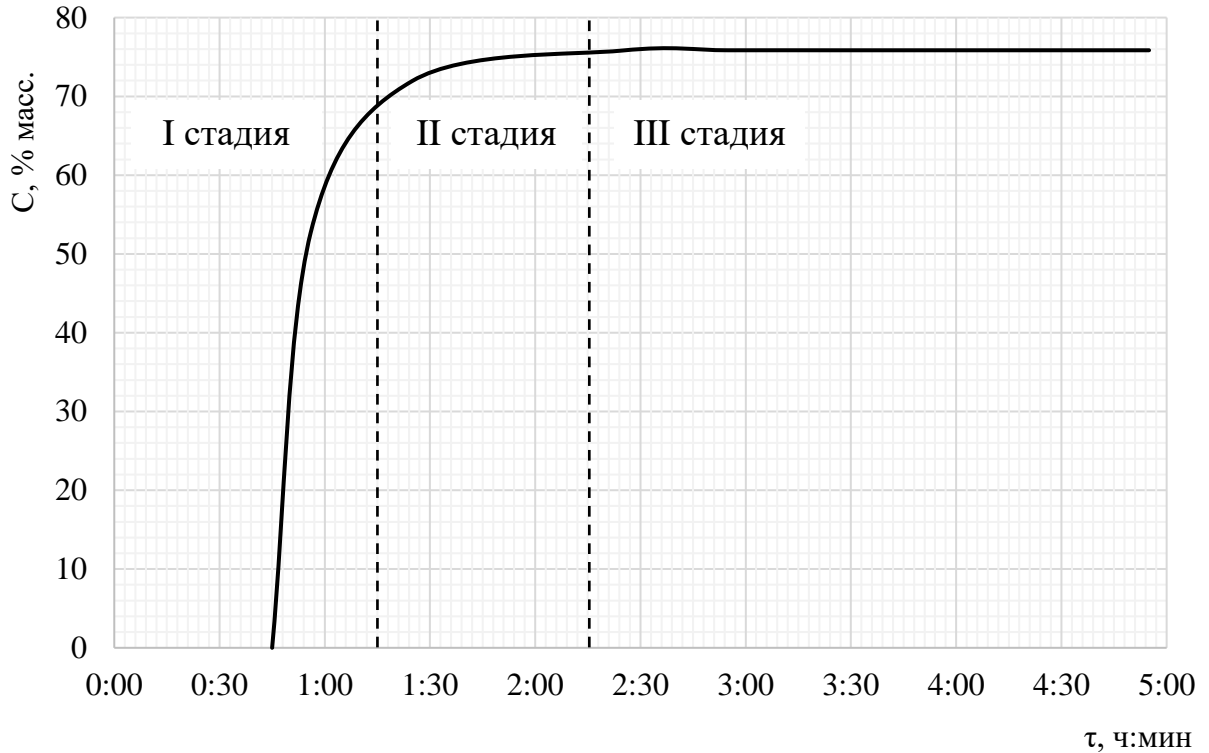


Рисунок 3.29 – Кинетические стадии процесса термоллиза ТГКК при 500 °С

При термоллизе ТГКК при 500 °С происходит резкое увеличение коксуемости, среднечисловой молекулярной массы и концентрации ПМЦ, что связано с повышением скорости разрыва химических связей и усилением диффузионных ограничений по той же причине формирования мезофазы в вязкой реакционной среде, в результате чего происходит выброс в дистиллят коксования большего количества свободных радикалов.

На основании полученных кинетических кривых выхода дистиллята были рассчитаны эффективные кинетические константы и энергии активации процесса термоллиза ТГКК и различных его фракций согласно уравнению (3.1). Эффективную энергию активации рассчитывали согласно уравнению Аррениуса (3.5). Эффективную энтропию активации рассчитывали по уравнению Эйринга (3.6).

Обработку данных вели на ЭВМ. В результате расчета были получены кинетические константы, энергия активации и энтропия, значения которых приведены в Таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Эффективные кинетические константы, энергия активации и энтропия процесса термоллиза исходного ТГКК по выходу дистиллятов по стадиям

| Температура t , °C | 450 | | 480 | | | 500 | | |
|--|---------|---------|----------|---------|---------|---------|---------|-------|
| Время τ , мин | 90 | 240 | 60 | 120 | 240 | 30 | 90 | 240 |
| Константа скорости k , мин ⁻ⁿ | 1,851 | 1,287 | 1,217 | 1,063 | 1,023 | 1,037 | 1,011 | 1,004 |
| Фактор нестационарности, n | 0,102 | 0,038 | 0,301 | 0,073 | 0,026 | 0,026 | 0,008 | 0,003 |
| Эффективная константа скорости K , мин ⁻¹ | 421,644 | 715,780 | 1,921 | 2,333 | 2,442 | 3,922 | 4,245 | 4,340 |
| Энергия активации E_a , кДж/моль | 813,245 | 430,613 | 1022,411 | 569,034 | 385,729 | 421,591 | 171,419 | - |
| Энтропия ΔS , кДж/К | -1,074 | -0,619 | -1,350 | -0,818 | -0,509 | -0,557 | -0,247 | - |

При термоллизе фракции ТГКК 400-450 °C можно выделить ряд стадий, описываемые кинетикой образования дистиллята и изменением их ФХС.

На Рисунке 3.30 показана двухстадийная кинетика процесса термоллиза фракции ТГКК 400-450 °C при 450 °C.

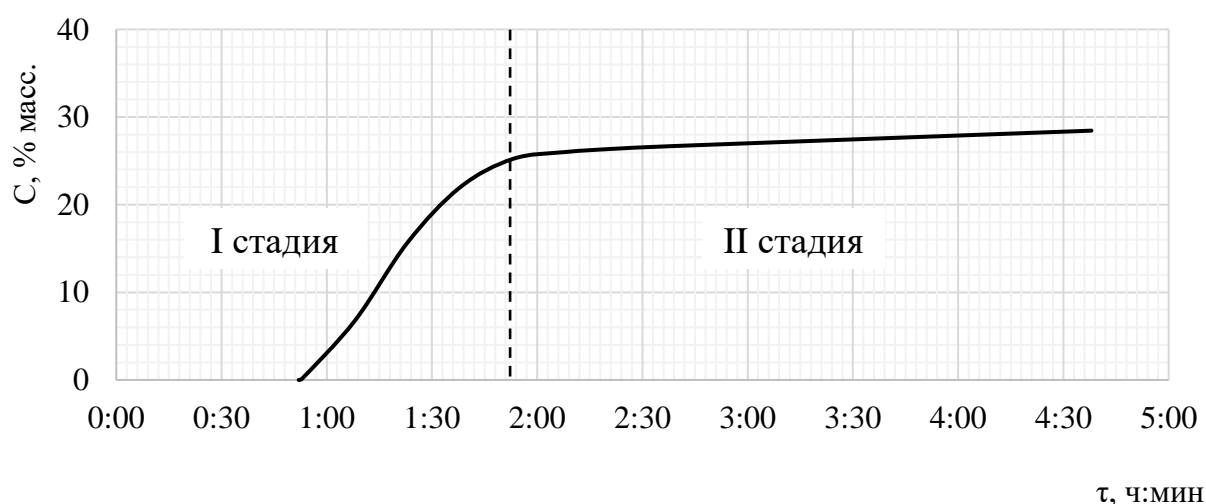


Рисунок 3.30 – Кинетические стадии процесса термоллиза фракции ТГКК 400-450 °C при 450 °C

При термолизе фракции ТГКК 400-450 °С при 450 °С на первой стадии происходят массообменные процессы (испарение) и разрыв слабых химических связей, вторая стадия сопровождается усилением деструктивных процессов за счет разрыва более прочных ковалентных связей. Тем не менее характер наклона кривой во второй стадии говорит о том, что данный процесс следует проводить при более высокой длительности для увеличения глубины процессов ДГП ПАУ.

На Рисунке 3.31 показана трехстадийная кинетика процесса термолиза фракции ТГКК 400-450 °С при 480 °С.

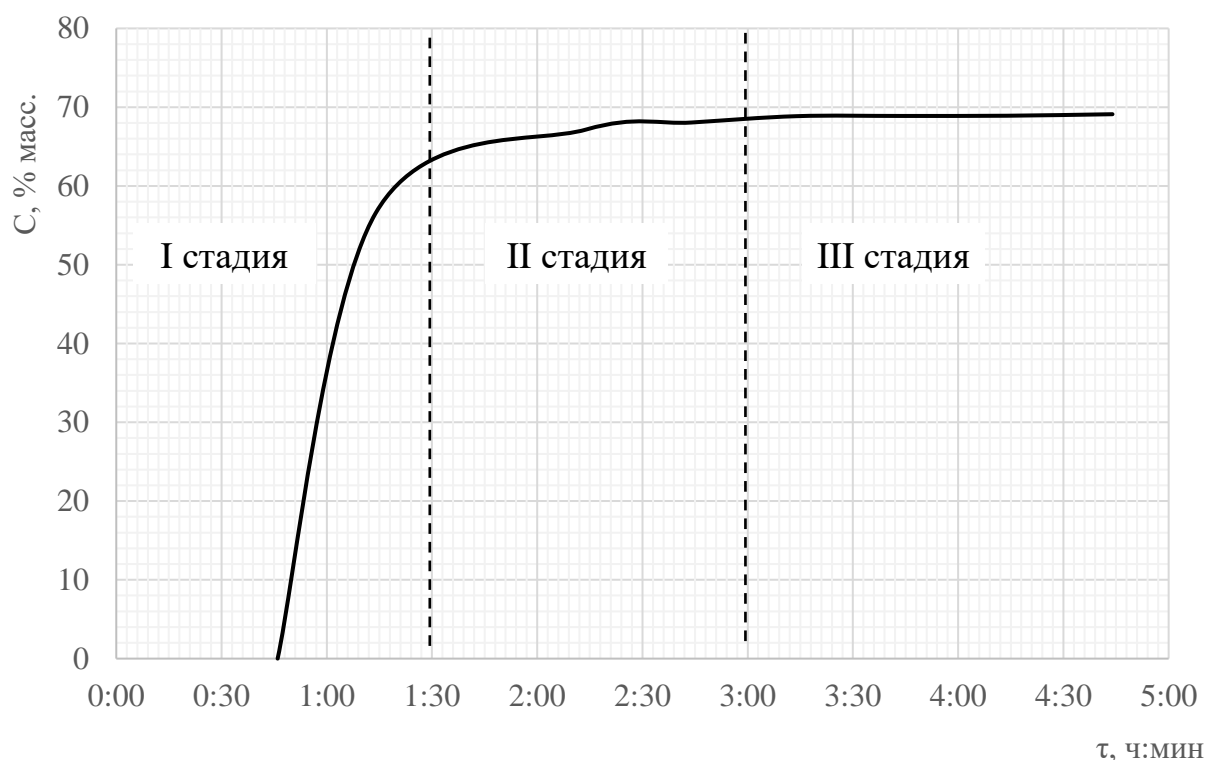


Рисунок 3.31 – Кинетические стадии процесса термолиза фракции ТГКК 400-450 °С при 480 °С

При термолизе фракции ТГКК 400-450 °С при 480 °С на первой стадии также происходят массообменные процессы. Вторая стадия, по-видимому, сопровождается разрывом слабых химических связей, более вероятно, алкильных групп от алкилсодержащих ПАУ. Для третьей стадии характерно

протекание процессов ДГП ПАУ, причем при сравнении изображений мезофаз, полученных при 450 (Рисунок 3.5б) и 480 °С (Рисунок 3.6б), при 480 °С эти процессы протекают глубже.

Значения кинетических констант, энергии активации и энтропии термолиза фракции ТГКК 400-450 °С приведены в Таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Эффективные кинетические константы, энергия активации и энтропия процесса термолиза фракции ТГКК 400-450 °С по выходу дистиллятов по стадиям

| Температура t, °С | 450 | | 480 | | |
|---|--------------------|-------|----------|------------|------------------------|
| | Время τ , мин | 75 | 240 | 30 | 180 |
| Константа скорости k, мин ⁻¹ | 0,033 | 0,982 | 0,078 | 0,252 | 0,575 |
| Фактор нестационарности, n | 0,861 | 0,070 | 0,498 | 0,182 | 0,015 |
| Эффективная константа скорости K, мин ⁻¹ | 0,019 | 0,765 | 0,006 | 0,001 | 2,41·10 ⁻¹⁶ |
| Энергия активации E _a , кДж/моль | - | - | -177,389 | -1 100,122 | - |
| Энтропия ΔS , кДж/К | - | - | -0,278 | -1,524 | - |

При термолизе фракции ТГКК 450+ °С можно выделить ряд стадий, описываемые кинетикой образования дистиллята и изменением их ФХС.

На Рисунке 3.32 показана двухстадийная кинетика процесса термолиза фракции ТГКК 450+ °С при 450 °С.

При термолизе фракции 450+ °С при 450 °С прослеживаются такие же закономерности, как и при термолизе фракции ТГКК 400-450 °С при 450 °С. Здесь также на первой стадии происходят массообменные процессы (испарение) и разрыв слабых химических связей, а вторая стадия сопровождается усилением деструктивных процессов за счет разрыва более прочных ковалентных связей. И таким же образом характер наклона кривой во второй стадии указывает на то, что данный процесс следует проводить при более высокой длительности для увеличения глубины процессов ДГП ПАУ.

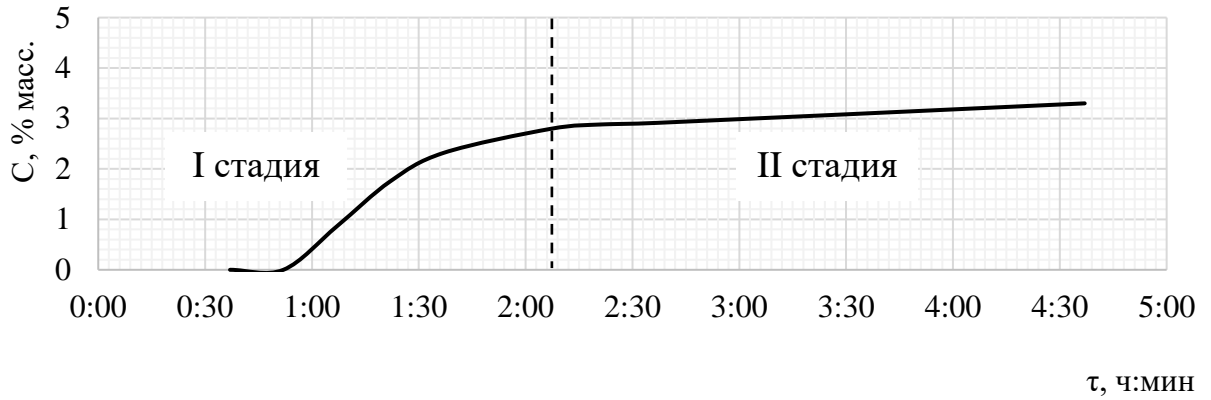


Рисунок 3.32 – Кинетические стадии процесса термолита фракции
ТГКК 450+ °С при 450 °С

На Рисунке 3.33 показана двухстадийная кинетика процесса термолита фракции ТГКК 450+ °С при 480 °С.

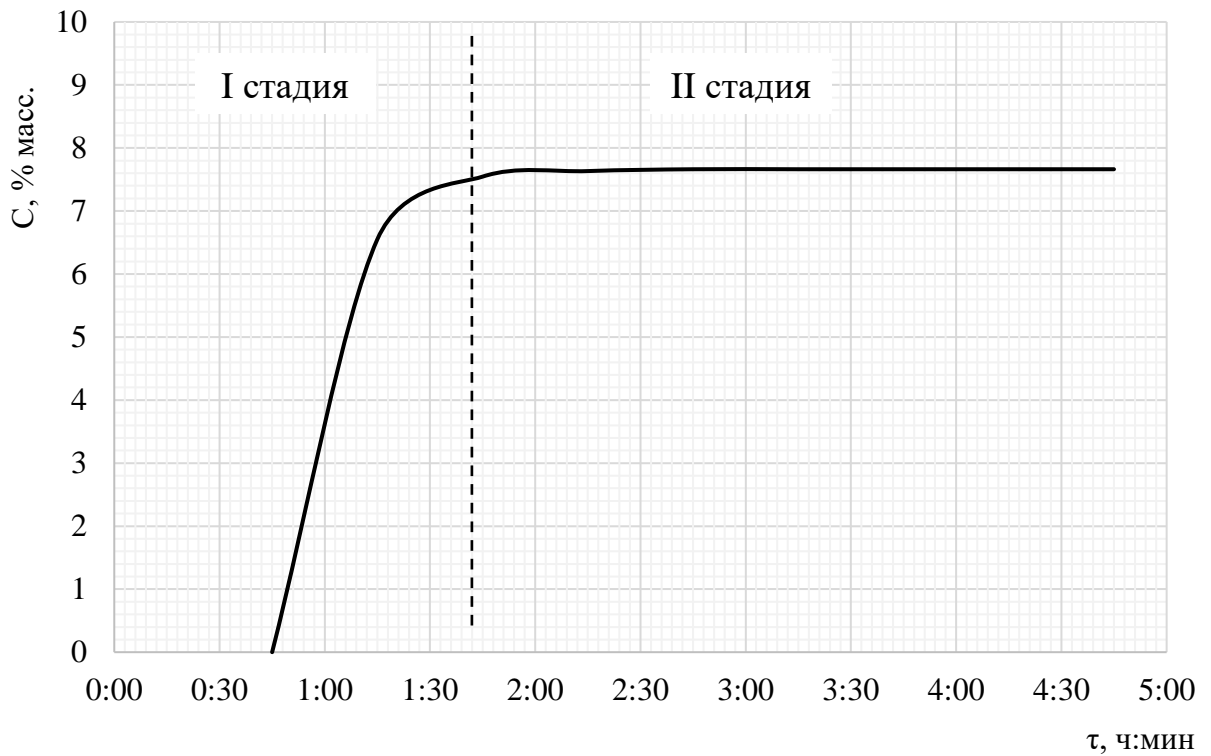


Рисунок 3.33 – Кинетические стадии процесса термолита фракции
ТГКК 450+ °С при 480 °С

При термолизе фракции 450+ °С при 480 °С можно выделить две стадии. Первая стадия характеризуется деструктивными процессами, о чем говорит низкий выход дистиллята за относительно длительный промежуток времени. А вторая стадия уже характеризуется процессами ДГП, которые протекают глубоко, поскольку микроструктура мезофазы (Рисунок 3.7в), полученной при 480 °С после 240 мин термолиза, достигает 7 баллов по ГОСТ 26132-84.

Значения кинетических констант, энергии активации и энтропии термолиза фракции ТГКК 450+ °С приведены в Таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Эффективные кинетические константы, энергия активации и энтропия процесса термолиза фракции ТГКК 450+ °С по выходу дистиллятов по стадиям

| Температура t, °С | 450 | | 480 | |
|---|--------------------|-------|----------------------|-----------------------|
| | Время τ , мин | 105 | 240 | 90 |
| Константа скорости k, мин ⁻ⁿ | 0,081 | 0,653 | 0,064 | 0,142 |
| Фактор нестационарности, n | 0,588 | 0,131 | 0,194 | 0,018 |
| Эффективная константа скорости K, мин ⁻¹ | 0,014 | 0,038 | $6,92 \cdot 10^{-7}$ | $8,88 \cdot 10^{-47}$ |
| Энергия активации E _a , кДж/моль | - | - | -1 494,665 | -15 498,487 |
| Энтропия ΔS , кДж/К | - | - | -2,103 | -21,463 |

Во всех случаях вторая стадия связана, вероятно, с образованием мезофазы с углублением процесса термолиза. На второй стадии в процессе участвуют ПАУ с большим числом колец по сравнению с первой стадией и существенно возрастают диффузионные затруднения, связанные с перемещением молекул в активной среде.

3.8 Исследование макрокинетики выхода твердого остатка в процессе термолиза при различных температурно-временных режимах

С целью исследования макрокинетики выхода твердого остатка были проведены эксперименты по термолизу ТГКК и его узких фракций при температурах 450-500 °С с продолжительностью опытов до 240 мин.

На Рисунке 3.34 представлена кинетика выхода твердого остатка термолиза ТГКК при различных температурных режимах (450, 480, 500 °С).

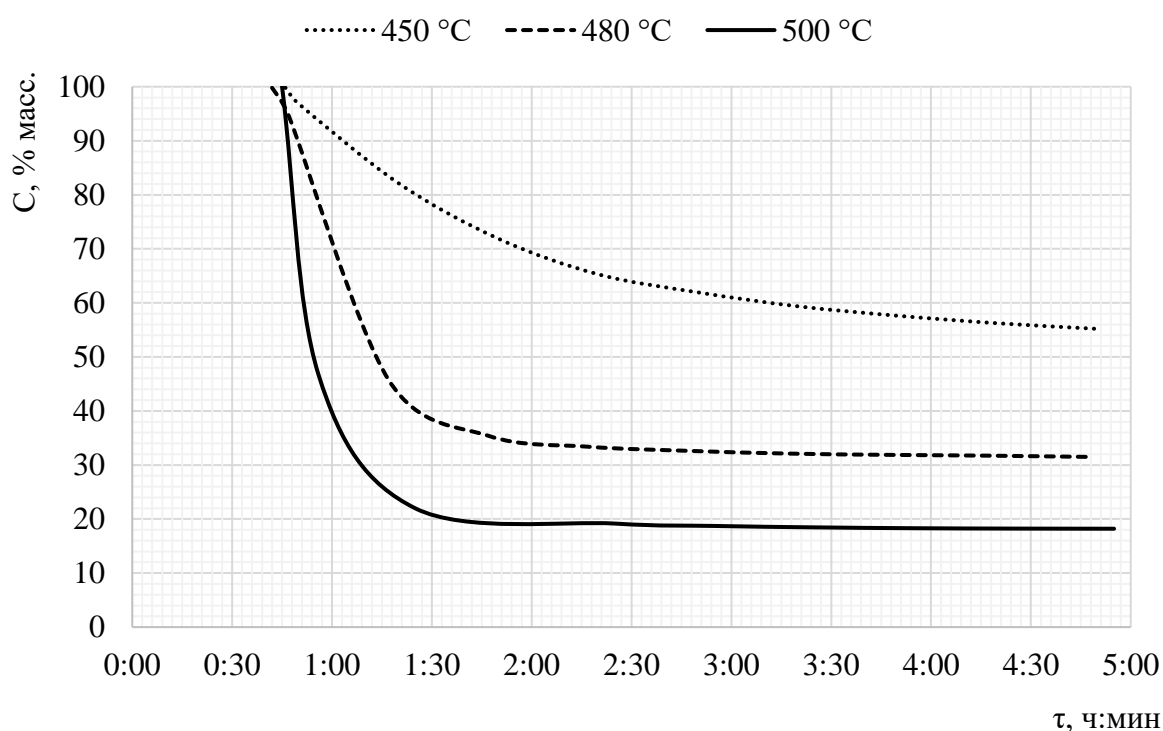


Рисунок 3.34 – Кинетика выхода твердого остатка термолиза ТГКК при температурах 450, 480 и 500 °С

Как видно из Рисунка 3.34, при термолизе ТГКК при 450 °С наблюдается пологий характер наклона кривой, что говорит о том, что при данной температуре и 240 мин выход дистиллята не достигает своего максимума и, следовательно, образование твердого остатка происходит не до конца. При 480 и 500 °С выход на плато говорит о более полноценном образовании твердого

остатка. Отличие этих двух кривых лишь во времени до выхода на точку перегиба и на пологий участок кривых.

Исследована кинетика термолиза узких фракций ТГКК. На Рисунках 3.35-3.36 представлена кинетика выхода твердого остатка термолиза фракций ТГКК 400-450 и 450+ °С при различных температурных режимах (450, 480 °С).

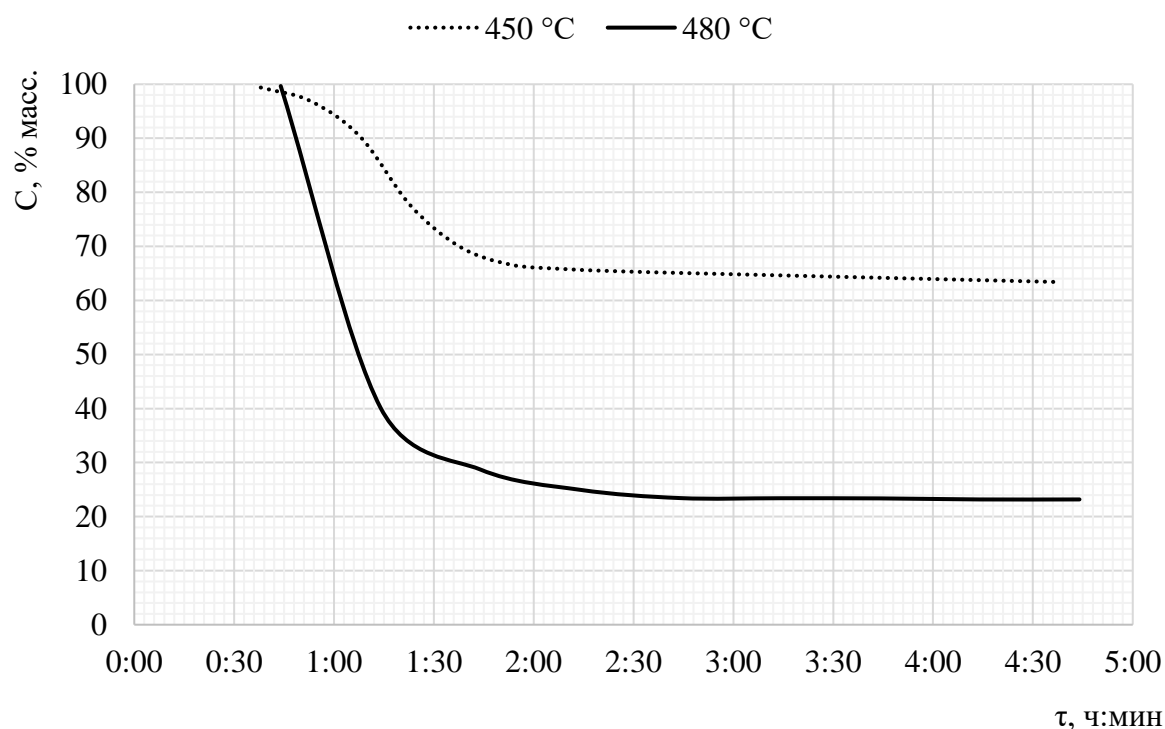


Рисунок 3.35 – Кинетика выхода твердого остатка термолиза фракции ТГКК 400-450 °С при температурах 450 и 480 °С

Из Рисунка 3.35 видно, что при термолизе фракции ТГКК 400-450 °С при 450 °С наблюдается более высокий выход твердой фазы, чем при 480 °С. Это объясняется тем, что при 480 °С полностью отгоняются компоненты, выкипающие при температуре до 450 °С, а более высококипящие компоненты участвуют непосредственно в образовании твердого остатка.

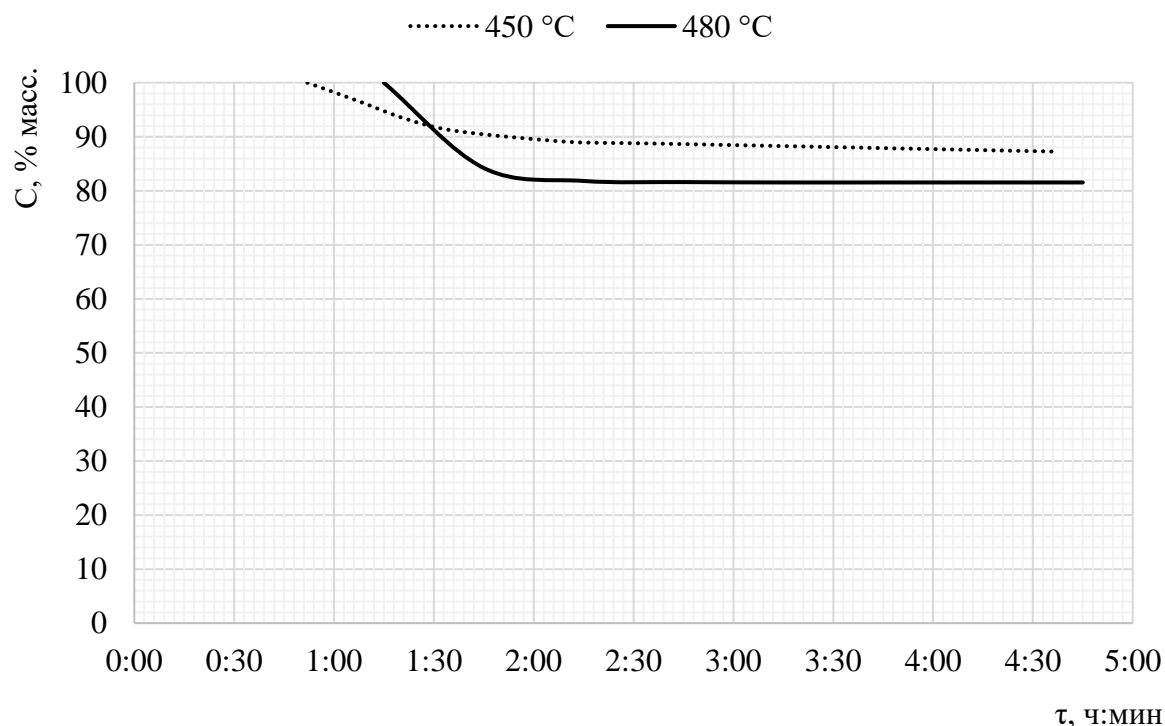


Рисунок 3.36 – Кинетика выхода твердого остатка термолиза фракции 450+ °С ТГКК при температурах 450 и 480 °С

Из Рисунка 3.36 видно, при термолизе фракции ТГКК 450+ °С наблюдается наибольший выход твердого остатка по сравнению с термолизом исходного ТГКК и его фракций 350-400 и 400-450 °С. Тем не менее, заметно, что при 480 °С выход твердого остатка ниже за счет отгона более низкокипящих фракций, чем при 450 °С. К тому же при 480 °С виден четко выраженный выход на плато.

На основании полученных кинетических кривых выхода твердого остатка были рассчитаны эффективные кинетические константы и энергии активации процесса термолиза ТГКК и различных его фракций согласно уравнению (3.1). Эффективную энергию активации рассчитывали согласно уравнению Аррениуса (3.5). Эффективную энтропию активации рассчитывали по уравнению Эйринга (3.6). Обработку данных вели на ЭВМ. В результате расчета были получены кинетические константы, энергия активации и энтропия, значения которых приведены в Таблицах 3.12-3.14.

Таблица 3.12 – Эффективные кинетические константы, энергия активации и энтропия процесса термолиза исходного ТГКК по выходу твердого остатка

| Кинетический параметр | Температура термолиза, °С | |
|--|---------------------------|--------|
| | 450 | 480 |
| Константа скорости k , мин ⁻ⁿ | 0,0109 | 0,1624 |
| Фактор нестационарности, n | 0,8003 | 0,4365 |
| Эффективная константа скорости K , мин ⁻¹ | 0,0035 | 0,0155 |
| Энергия активации E_a , кДж/моль | 222,973 | |
| Энтропия ΔS , кДж/К | 0,262 | |

Таблица 3.13 – Эффективные кинетические константы, энергия активации и энтропия процесса термолиза фракции ТГКК 400-450 °С по выходу твердого остатка

| Кинетический параметр | Температура термолиза, °С | |
|--|---------------------------|--------|
| | 450 | 480 |
| Константа скорости k , мин ⁻ⁿ | 0,0003 | 0,1926 |
| Фактор нестационарности, n | 1,7413 | 0,4518 |
| Эффективная константа скорости K , мин ⁻¹ | 0,0086 | 0,0261 |
| Энергия активации E_a , кДж/моль | 166,839 | |
| Энтропия ΔS , кДж/К | 0,191 | |

Таблица 3.14 – Эффективные кинетические константы, энергия активации и энтропия процесса термолиза фракции ТГКК 450+ °С по выходу твердого остатка

| Кинетический параметр | Температура термолиза, °С | |
|--|---------------------------|--------|
| | 450 | 480 |
| Константа скорости k , мин ⁻ⁿ | 0,0006 | 0,0121 |
| Фактор нестационарности, n | 1,0943 | 0,2118 |
| Эффективная константа скорости K , мин ⁻¹ | 0,0012 | 0,0000 |
| Энергия активации E_a , кДж/моль | -2 125,456 | |
| Энтропия ΔS , кДж/К | -2,996 | |

Как видно из Таблиц 3.12-3.14, при увеличении температуры термолиза исходного ТГКК и его фракции 400-450 °С наблюдается повышение эффективной константы скорости. Связано это, по-видимому, с тем, что дисперсные системы, содержащие больше легкокипящих компонентов, при повышении температуры способны к большему числу химических превращений, чем самая тяжелая фракция ТГКК 450+ °С. Также низкая энергия активации (-2 125,456 кДж/моль) при термолизе фракции ТГКК 450+ °С говорит о преобладании экзотермических процессов, в частности, ДГП. К тому же низкое значение энтропии, равное -2,996 кДж/К говорит о глубокой упорядоченности системы в процессе термолиза. Значение энтропий процесса термолиза исходного ТГКК и его фракции 400-450 °С 0,262 и 0,191 кДж/К соответственно говорят о наличии хаоса в системе.

При термолизе ТГКК можно выделить ряд стадий, описываемых кинетикой образования твердого остатка.

На Рисунке 3.37 показана двухстадийная кинетика процесса термолиза ТГКК при 450 °С.

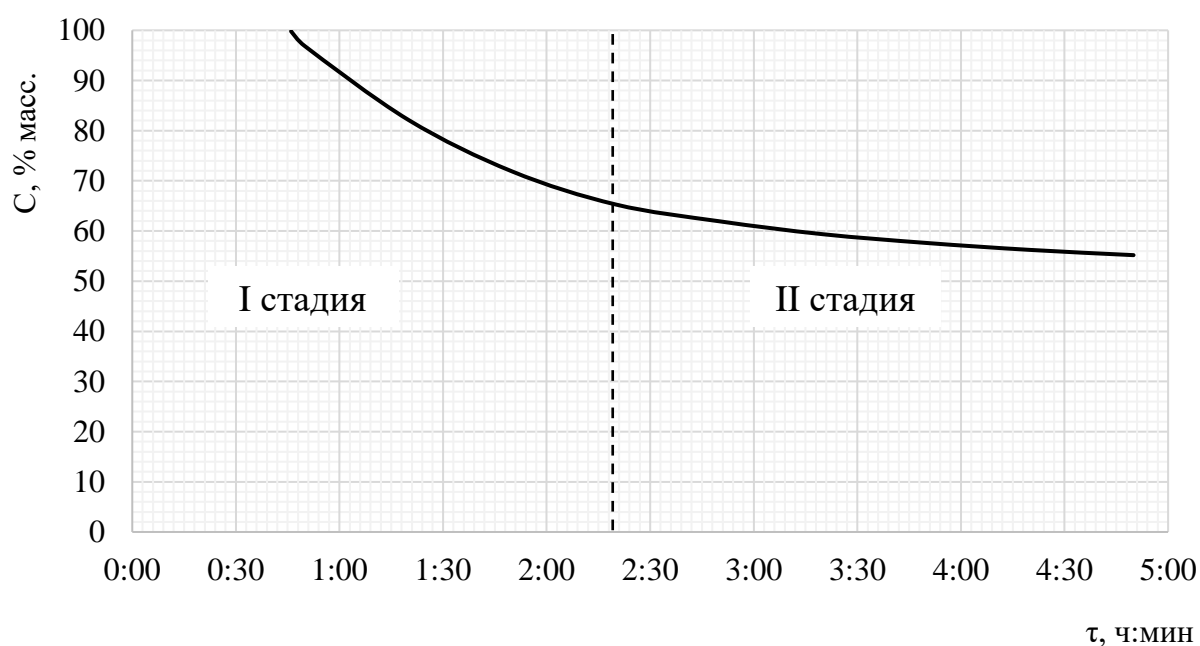


Рисунок 3.37 – Кинетические стадии образования твердого остатка в процессе термолиза ТГКК при 450 °С

Как видно из Рисунка 3.37, первая стадия процесса термолиза характеризуется, вероятно, массообменными процессами. На второй стадии более пологий характер наклона кинетической кривой говорит о том, что образование твердого остатка происходит за счет крекинга химически слабых связей. Тем не менее, непрерывное снижение выхода твердого остатка в течение 240 мин говорит о том, что данного времени недостаточно для процесса термолиза.

На Рисунке 3.38 показана трехстадийная кинетика процесса термолиза ТГКК при 480 °С.

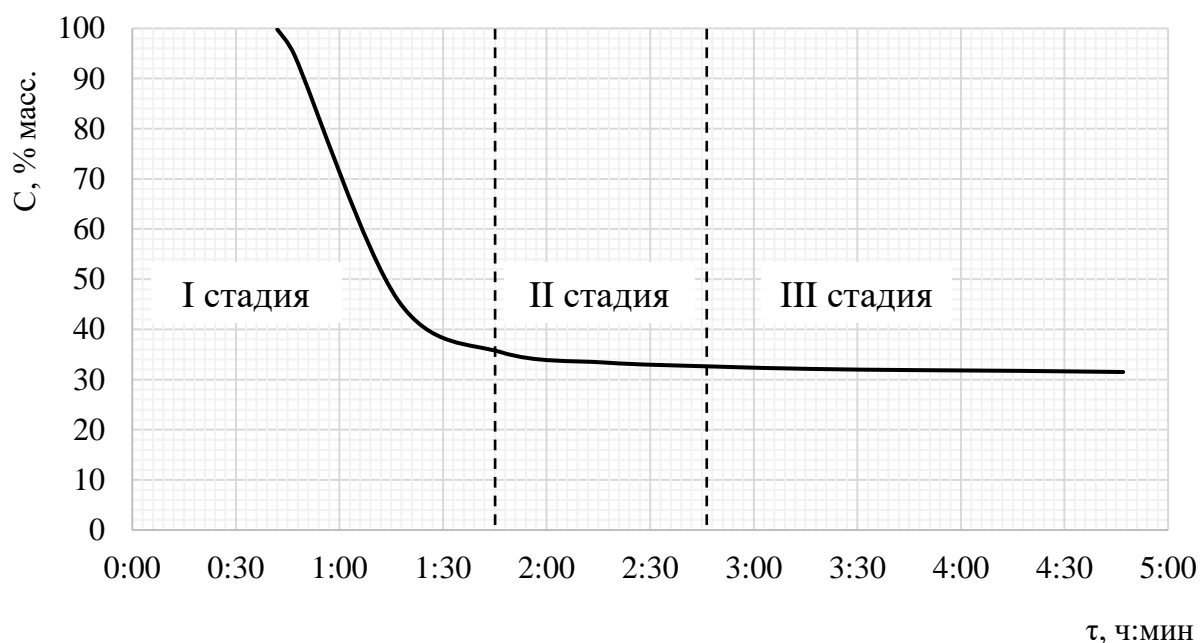


Рисунок 3.38 – Кинетические стадии образования твердого остатка в процессе термолиза ТГКК при 480 °С

Из Рисунка 3.38 видно, что при 480 °С на первой стадии процессы отгона более легкокипящих фракций осуществляется гораздо быстрее, чем при 450 °С (Рисунок 3.37). К тому же на первой стадии при 480 °С наблюдается более низкий выход твердого остатка, чем при 450 °С за счет более интенсивной дистилляции легкокипящих компонентов. Вторая стадия

характеризуется процессами разрыва слабых химических связей, а третья стадия – процессами ДГП.

На Рисунке 3.39 показана трехстадийная кинетика процесса термолиза ТГКК при 500 °С.

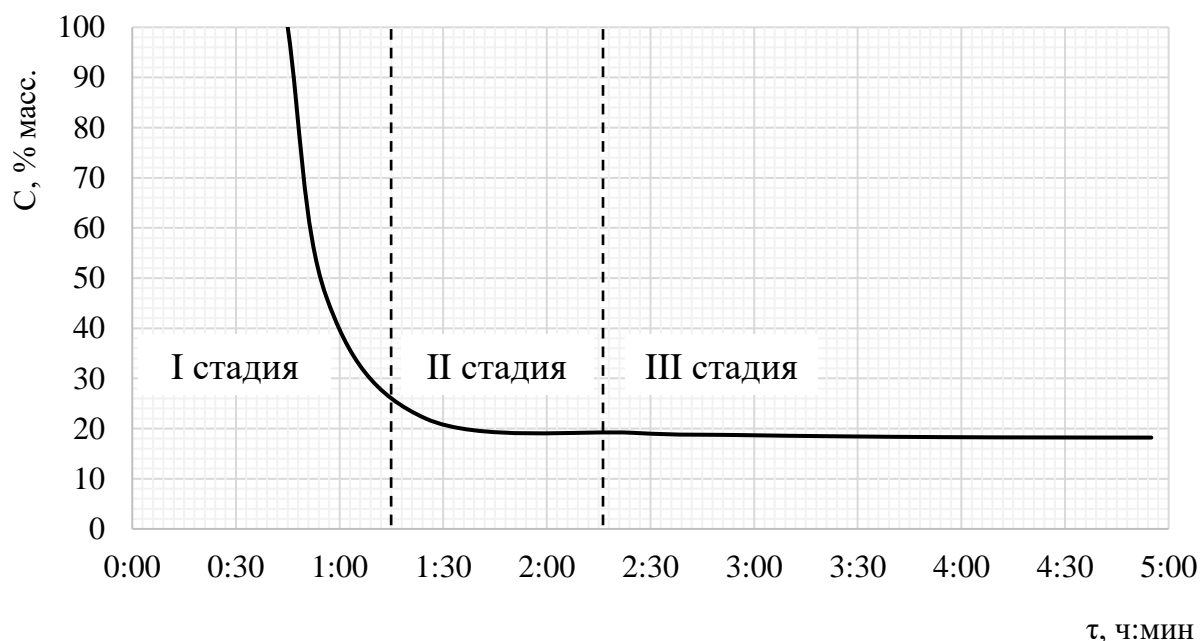


Рисунок 3.39 – Кинетические стадии образования твердого остатка в процессе термолиза ТГКК при 500 °С

Из Рисунка 3.39 виден более крутой характер наклона кинетической кривой на первой стадии при 500 °С, чем при 450 °С (Рисунок 3.37) и 480 °С (Рисунок 3.42). Связано, по-видимому, это с тем, что при данной температуре помимо массообменных процессов параллельно протекают деструктивные процессы. К тому же, кинетическая кривая на второй стадии хоть и имеет растущий характер, но с пологим наклоном, что, по-видимому, может свидетельствовать о параллельном протекании как деструктивных процессов, так и процессов ДГП. Кинетическая кривая на третьей стадии имеет постоянные значения, что говорит о протекании исключительно процессов ДГП.

На основании полученных кинетических кривых выхода дистиллята были рассчитаны эффективные кинетические константы и энергии активации процесса термоллиза ТГКК и различных его фракций согласно уравнению (3.1). Эффективную энергию активации рассчитывали согласно уравнению Аррениуса (3.5). Эффективную энтропию активации рассчитывали по уравнению Эйринга (3.6).

Обработку данных вели на ЭВМ. В результате расчета были получены кинетические константы, энергия активации и энтропия, значения которых приведены в Таблице 3.15.

Таблица 3.15 – Эффективные кинетические константы, энергия активации и энтропия процесса термоллиза исходного ТГКК по выходу твердого остатка по стадиям

| Температура t, °C | 450 | | 480 | | | 500 | | |
|---|---------|---------|---------|---------|----------|--------|----------|-------|
| Время τ, мин | 90 | 240 | 60 | 120 | 240 | 30 | 90 | 240 |
| Константа скорости k, мин ⁻ⁿ | 0,011 | 0,080 | 0,162 | 0,616 | 0,867 | 0,033 | 0,474 | 0,736 |
| Фактор нестационарности, n | 0,800 | 0,357 | 0,437 | 0,115 | 0,043 | 0,887 | 0,146 | 0,053 |
| Эффективная константа скорости K, мин ⁻¹ | 0,004 | 0,001 | 0,016 | 0,015 | 0,037 | 0,021 | 0,006 | 0,003 |
| Энергия активации E _a , кДж/моль | 170,858 | 205,682 | 222,973 | 430,788 | -606,881 | 73,279 | -215,809 | - |
| Энтропия ΔS, кДж/К | 0,109 | 0,229 | 0,262 | 0,537 | -0,833 | 0,063 | -0,322 | - |

Эффективные кинетические константы, представленные в Таблице 3.15, указывают как на увеличение скоростей реакции, так и на протекание двух принципиально отличных друг от друга химических процессов. Так, например, увеличение эффективной константы скорости K с 0,004 мин⁻¹ при 450 °C до 0,016 мин⁻¹ при 480 °C и до 0,021 мин⁻¹ при 500 °C позволяет предположить, что такое повышение температур не только повышает скорость

перегонки легкокипящих компонентов, но и запускает процессы деструкции слабых химических связей. Аналогичная картина наблюдается на второй стадии: увеличение эффективной константы скорости K с $0,001 \text{ мин}^{-1}$ при $450 \text{ }^\circ\text{C}$ до $0,015 \text{ мин}^{-1}$ при $480 \text{ }^\circ\text{C}$ и до $0,006 \text{ мин}^{-1}$ при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ позволяет судить об одновременном протекании деструктивных процессов и процессов ДГП при увеличении температуры. К тому же, при $500 \text{ }^\circ\text{C}$, по-видимому, преобладают процессы ДГП, о чем говорит энергия активации, равная $-215,809 \text{ кДж/моль}$, в то время как при $480 \text{ }^\circ\text{C}$ экзотермический эффект наблюдается лишь на третьей стадии. Данное предположение подтверждается отрицательным значением энтропии $-0,322 \text{ кДж/К}$ при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ на второй стадии и таким же отрицательным значением энтропии $-0,833 \text{ кДж/К}$ при $480 \text{ }^\circ\text{C}$ на третьей стадии.

На Рисунке 3.40 показана двухстадийная кинетика процесса термолиза фракции ТГКК $400\text{-}450 \text{ }^\circ\text{C}$ при $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

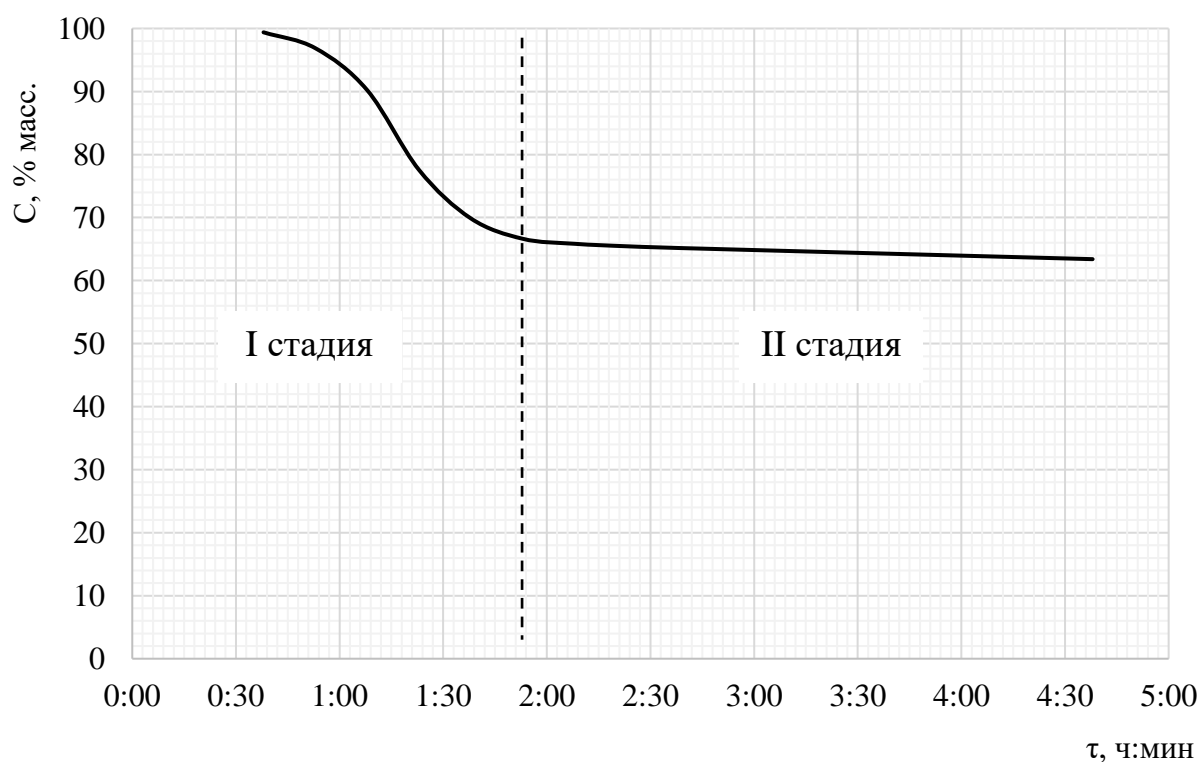


Рисунок 3.40 – Кинетические стадии образования твердого остатка в процессе термолиза фракции ТГКК $400\text{-}450 \text{ }^\circ\text{C}$ при $450 \text{ }^\circ\text{C}$

Как видно из Рисунка 3.40, кинетическая кривая на первой стадии процесса термолитза характеризуется плавным снижением выхода твердого остатка. На второй стадии кривая имеет более пологий наклон, однако не наблюдается выхода на плато. Отсюда можно предположить, что на первой стадии осуществляется отгон легкокипящих компонентов, а вторая стадия сопровождается незавершенными процессами разрыва слабых химических связей.

На Рисунке 3.41 показана трехстадийная кинетика процесса термолитза фракции ТГКК 400-450 °С при 480 °С.

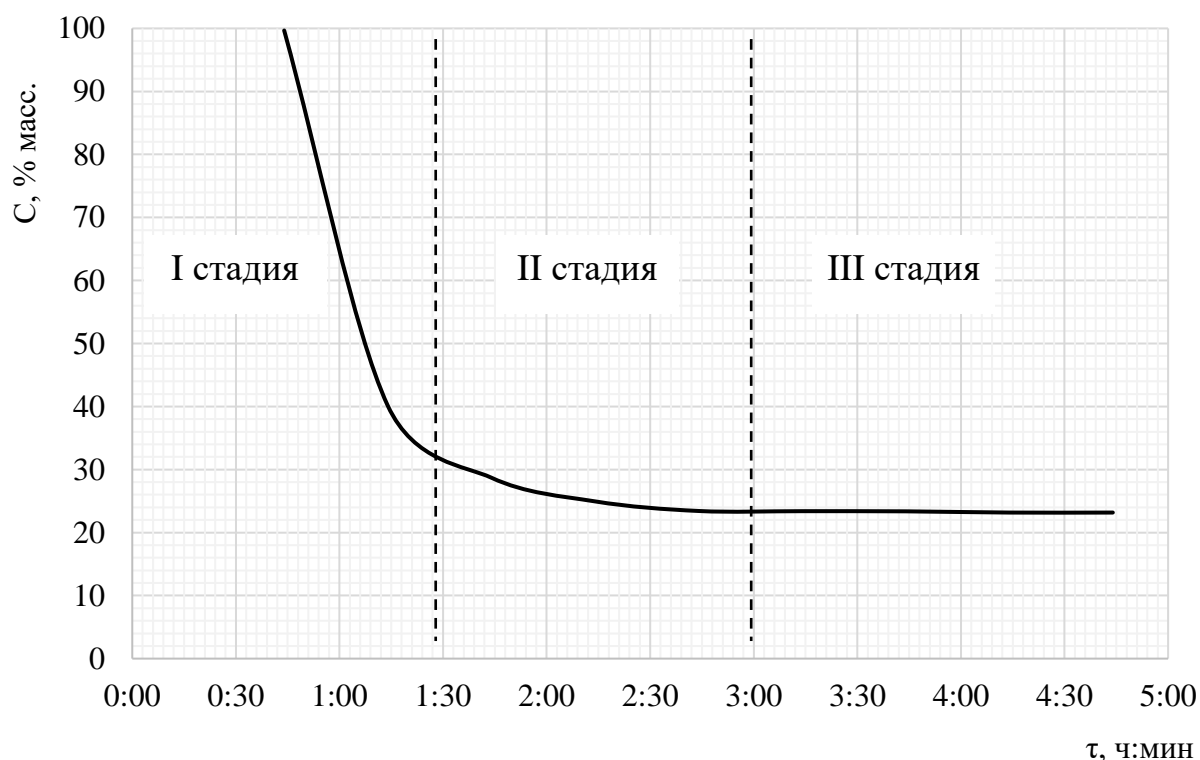


Рисунок 3.41 – Кинетические стадии образования твердого остатка в процессе термолитза фракции ТГКК 400-450 °С при 480 °С

Из Рисунка 3.41 видно четкое разделение термолитза фракции ТГКК 400-450 °С на три стадии. На первой стадии более крутой характер наклона кривой говорит о более высокой скорости процесса дистилляции, а также о том, что при 480 °С перегоняется больше легкокипящих фракций, чем при 450 °С.

Также заметно влияние температуры на процесс разрыва слабых химических связей на второй стадии: наблюдается более пологий наклон кинетической кривой и выход на плато. Следовательно, выделяется и третья стадия, характеризующаяся преобладанием процессов ДГП.

Значения кинетических констант, энергии активации и энтропии термолита фракции ТГКК 400-450 °С приведены в Таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Эффективные кинетические константы, энергия активации и энтропия процесса термолита фракции ТГКК 400-450 °С по выходу твердого остатка по стадиям

| Температура t, °С | 450 | | 480 | | |
|---|--------|----------------------|---------|--------|-------------------|
| | 75 | 240 | 30 | 180 | 240 |
| Константа скорости k, мин ⁻ⁿ | 0,0003 | 0,2698 | 0,0220 | 0,4274 | 1,3119 |
| Фактор нестационарности, n | 1,7413 | 0,0929 | 1,0879 | 0,2448 | 0,0196 |
| Эффективная константа скорости K, мин ⁻¹ | 0,0086 | $7,51 \cdot 10^{-7}$ | 0,0299 | 0,0310 | $1,04 \cdot 10^6$ |
| Энергия активации E _a , кДж/моль | - | - | 187,395 | 0,220 | - |
| Энтропия ΔS, кДж/К | - | - | 0,220 | 2,100 | - |

Из Таблицы 3.16 видно, как увеличивается эффективная константа скорости K на первой стадии с 0,0086 мин⁻¹ до 0,0299 мин⁻¹ при повышении температуры термолита с 450 до 480 °С, что говорит как об интенсификации массообменных процессов, так и о снижении выхода твердого остатка за счет отгона большей части низкокипящих фракций. Также рост эффективной константа скорости K на второй стадии с $7,51 \cdot 10^{-7}$ мин⁻¹ до 0,0310 мин⁻¹ говорит о увеличении скорости процессов деструкции слабых химических связей. Также значения энергии активации, равные 0,220-187,395 кДж/моль говорят о наличии эндотермических реакций на протяжении первой и второй стадиях процесса термолита. А значения энтропии 0,220-2,100 кДж/К говорят о наличии хаоса в дисперсной системе.

На Рисунке 3.42 показана двухстадийная кинетика процесса термоллиза фракции ТГКК 450+ °С при 450 °С.

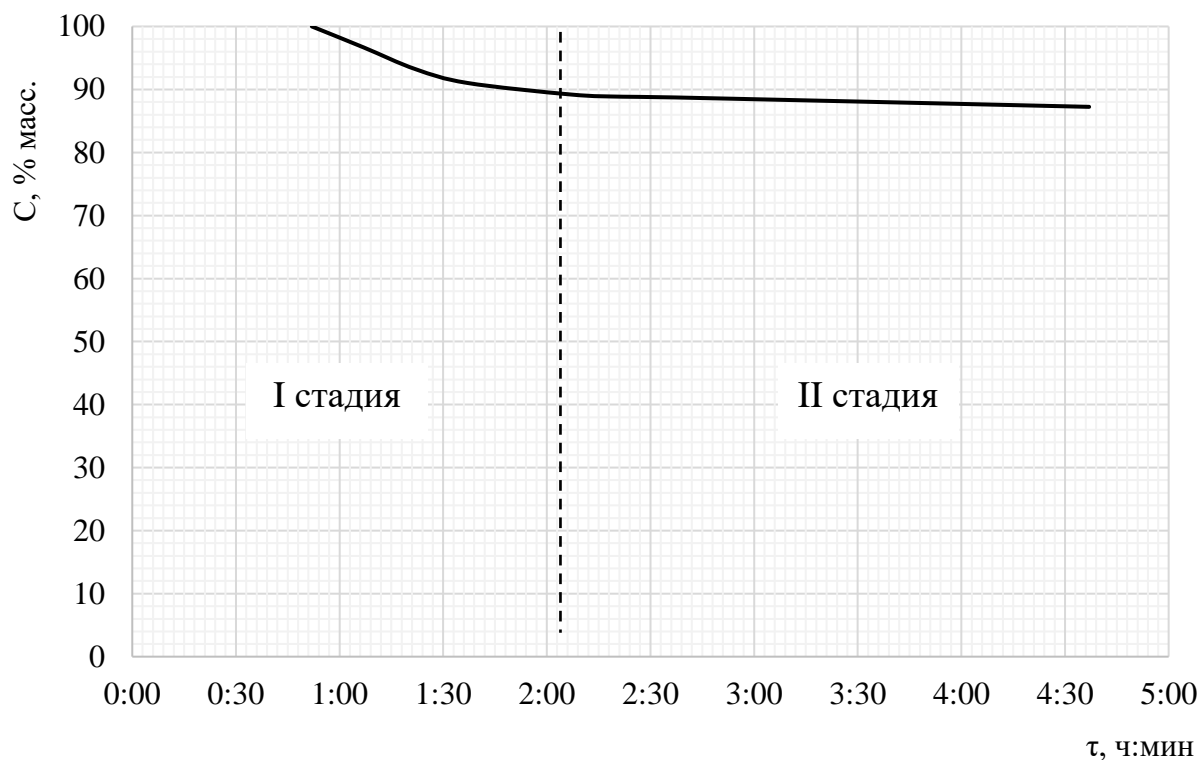


Рисунок 3.42 – Кинетические стадии образования твердого остатка в процессе термоллиза фракции ТГКК 450+ °С при 450 °С

Как видно из Рисунка 3.42, характер изменения наклона кривой на первой и второй стадиях процесса термоллиза фракции ТГКК 450+ °С схож с характером изменения наклона кривой на тех же стадиях процесса термоллиза фракции ТГКК 400-450 °С (рисунок 3.40). Единственное отличие процесса термоллиза фракции ТГКК 450+ °С от термоллиза фракции ТГКК 400-450 °С – более высокий выход твердого остатка, что обусловлено более низким содержанием легкокипящих фракций. Следовательно, при 450 °С их отгон из фракции ТГКК 450+ °С ниже.

На Рисунке 3.43 показана двухстадийная кинетика процесса термоллиза фракции ТГКК 450+ °С при 480 °С.

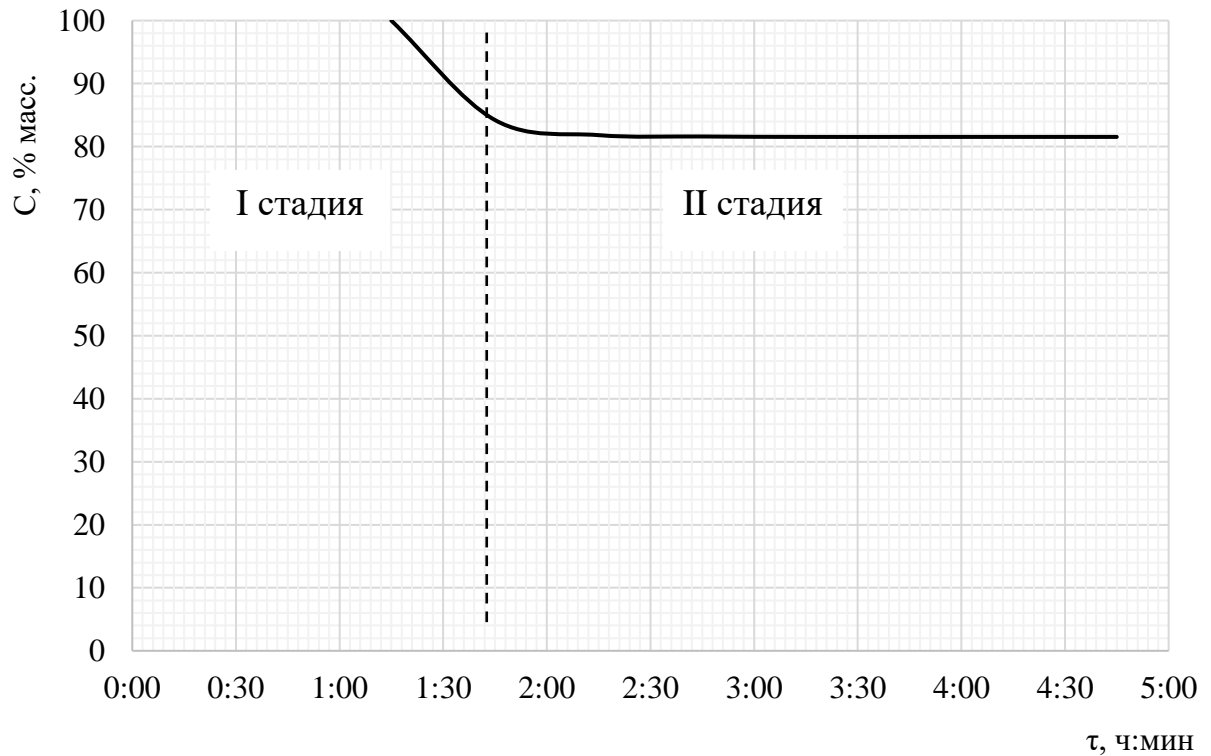


Рисунок 3.43 – Кинетические стадии образования твердого остатка в процессе термолиза фракции ТГКК 450+ °С при 480 °С

Из Рисунка видно 3.44, что на первой стадии термолиза фракции ТГКК 450+ °С при 480 °С массообменные процессы протекают более интенсивно, чем при 450 °С. К тому же уже на второй стадии наблюдается выход на плато, т.е. протекание процессов ДГП. Более низкий выход твердого остатка при 480 °С по сравнению с термолизом той же фракции при 450 °С также говорит о большем выходе легкокипящих низкокипящих фракций. В целом данный температурный режим термолиза фракции ТГКК 450+ °С позволяет обеспечить максимальный выход твердого остатка.

Значения кинетических констант, энергии активации и энтропии термолиза фракции ТГКК 450+ °С приведены в Таблице 3.17.

Таблица 3.17 – Эффективные кинетические константы, энергия активации и энтропия процесса термолиза фракции ТГКК 450+ °С по выходу твердого остатка по стадиям

| Температура t, °С | 450 | | 480 | |
|---|--------------------|----------------------|----------------------|------------------------|
| | Время τ , мин | 105 | 240 | 90 |
| Константа скорости k, мин ⁻ⁿ | 0,0019 | 0,0513 | 0,1027 | 0,2006 |
| Фактор нестационарности, n | 0,9080 | 0,1768 | 0,1562 | 0,0032 |
| Эффективная константа скорости K, мин ⁻¹ | 0,0010 | $5,08 \cdot 10^{-8}$ | $4,71 \cdot 10^{-7}$ | $9,95 \cdot 10^{-219}$ |
| Энергия активации E _a , кДж/моль | - | - | -1 154,402 | -73 166,221 |
| Энтропия ΔS , кДж/К | - | - | -1,654 | -101,338 |

Как видно из Таблицы 3.17, эффективные константы скорости K обладают крайне малыми значениями (от $9,95 \cdot 10^{-219}$ до 0,0010 мин⁻¹) на протяжении всего процесса термолиза фракции ТГКК 450+ °С при обоих температурных режимах. К тому же энергия активации термолиза данной фракции варьирует от -73 166,221 до -1 154,402 кДж/моль, что говорит о протекании исключительно процессов ДГП. А отрицательные значения энтропии (от -101,338 до -1,654 кДж/К) говорит о глубокой упорядоченности дисперсной системы за счет преобладания процессов ДГП в течение всего процесса термолиза.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. Для определения кинетических параметров процесса коксования были использованы представления о случайном процессе термолиза, результатом которого являются зависимости e^{-kt^n} . Значения констант скорости варьирует от 0,0149 до 1,5812 мин⁻¹, что свидетельствует о диффузионном характере процесса. Энергия активации процесса находится в интервале 349,96-758,23 кДж/моль. Из расчетов видно, что наибольшее значение 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.

2. Установлен ряд стадий макрокинетики процесса термолиза. При термолизе при 450 °С наблюдаются 2 стадии: на первой стадии происходят массообменные процессы (испарение) и разрыв слабых химических связей, вторая стадия сопровождается усилением деструктивных процессов за счет разрыва более прочных ковалентных связей, а также возникновением «клеточного» эффекта в результате рекомбинации свободных радикалов в вязкой среде по причине недостаточного количества мезофазы.

При термолизе при 480 °С наблюдаются три стадии: на первой также протекают массообменные процессы с разрывом слабых химических связей, однако диффузные процессы протекают с меньшей скоростью, а деструктивные с большей, что подтверждается резким увеличением концентрации стабильных радикалов особенно во второй стадии и объясняется формированием мезофазы в вязкой реакционной среде. Третья стадия сопровождается процессами поликонденсацией, однако резкое выход на плато и снижение коксумости дистиллятов по Кондрадсону говорят о том,

что при данной температуре возможны затруднения при коксо- и пекообразовании.

При термолизе при 500 °С происходит резкое увеличение коксуюемости дистиллятов от 2,76 до 3,5% масс., что связано с увеличением массовой доли ароматических УВ-соединений, среднечисловой молекулярной массы от 329 до 352 а.е.м. и концентрации ПМЦ от 19,09 до $64,31 \times 10^{18}$ спин/см³, что связано с повышением скорости разрыва химических связей и усилением диффузионных ограничений по той же причине формирования мезофазы в вязкой реакционной среде, в результате чего происходит выброс в дистиллят коксования большего количества свободных радикалов.

3. В процессе термолиза более тяжелых фракций ТГКК при одинаковых режимах наблюдается наибольшая степень анизотропии твердых продуктов, в которых формируется мезофаза: полученной из ТГКК невысокого качества (3 балла); полученной из фракции 400-450 °С ТГКК невысокого качества (4 балла); полученной из фракции 450+ °С ТГКК высокого качества (7 баллов). Связано это, по-видимому, с тем, что по мере утяжеления фракции декантоля возрастает число бензольных колец в ароматических углеводородах.

4. Увеличение продолжительности процесса термолиза влияет на образование мезофазы, ее коалесценцию и образование игольчатой структуры таким же образом, как и повышение температуры.

Так, при температуре термолиза 450 °С качество микроструктуры мезофазы по ГОСТ 26132-84 увеличивается с 1 балла на 150-й мин до 2 баллов на 240-й мин. При температуре термолиза 480 °С качество микроструктуры мезофазы увеличивается с 1 балла на 30-й мин до 3 баллов на 240-й мин, а при 500 °С – до 7 баллов на 240-й мин.

Отсюда следует вывод, что процесс термолиза следует проводить не менее 240 мин при температуре 500 °С для получения мезофазы со среднеигольчатой структурой, имеющей оценку не ниже 7 баллов.

ГЛАВА 4 ПРАКТИЧЕСКИЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ К ПРОЦЕССАМ ПОЛУЧЕНИЯ ИГОЛЬЧАТОГО КОКСА

4.1 Рекомендации по режимным параметрам процесса коксования

При подборе оптимального технологического режима процесса замедленного коксования ТГКК необходимо учитывать следующие параметры процесса:

1) физико-химические особенности сырья: у ТГКК низкая коксуемость по Конрадсону, но высокий выход кокса, что связано с большим количеством ПАУ в сырье (раздел 2.1). В рамках данной работы предлагается использовать смесь ТГКК и его фракции 400+ °С, взятых в соотношении 100:43 (раздел 1.2.1);

2) температура: как следует из данных раздела 3.2, оптимальное формирование мезофазы происходит при температуре 500 °С и выше;

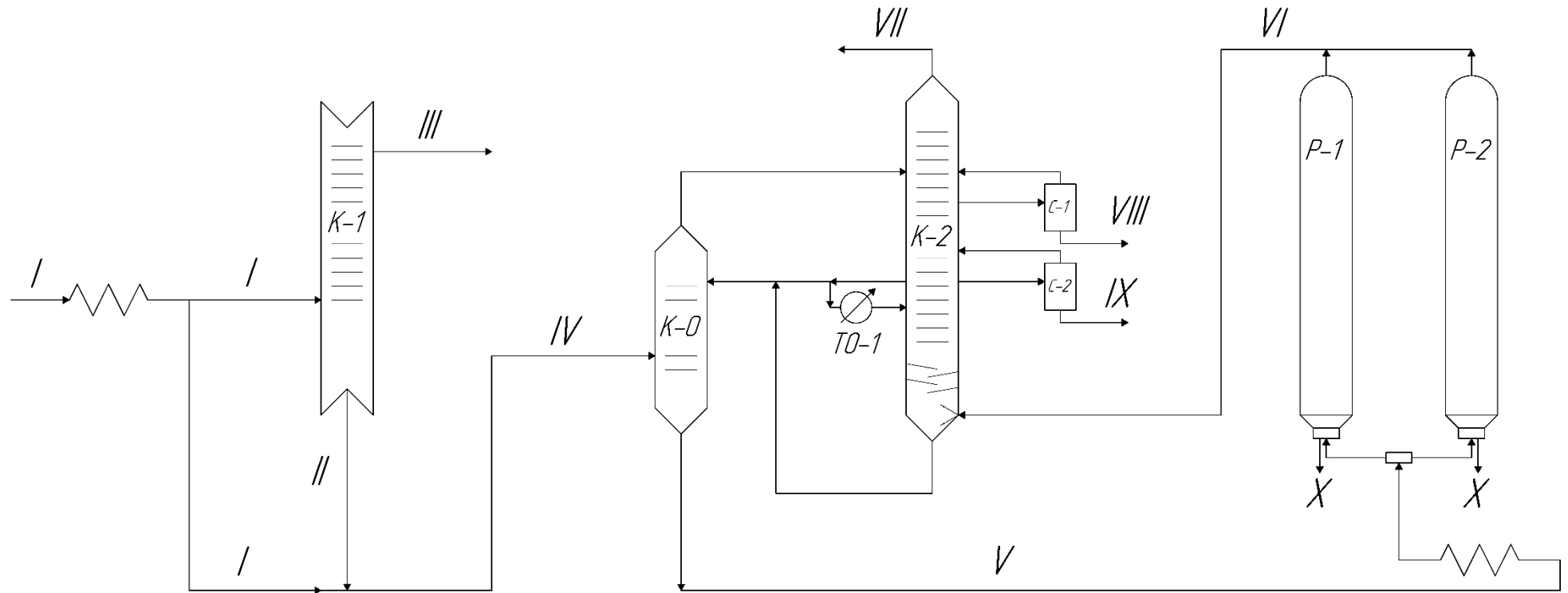
3) длительность коксования: как следует из экспериментов разделов 3.5 и 3.6, предлагается проводить процесс термолиза не менее 36 ч.

Важно отметить, что использование смеси ТГКК и его фракции 400+ °С в вышеуказанным предлагается по двум причинам:

1) При термолизе ТГКК при 500 °С в течение не менее 4 ч формируются частицы игольчатого кокса (Рисунок 3.8е), оцениваемые в 7 баллов по ГОСТ 26132-84 (Рисунок 3.9). Однако, выход кокса при этом будет составлять не более 18,21% масс. (Таблица 3.1).

2) При термолизе фракции 400+ °С при температуре не ниже 480 °С в течение не менее 4 ч формируются частицы мезофазы, оцениваемые от 4 до 7 баллов по ГОСТ 26132-84 (Рисунок 3.7б-в). Термолиз данной фракции позволит получать кокса до 80% масс. (Таблицы 3.3-3.4).

Поэтому данная смесь позволит с одной стороны максимизировать выход кокса, а с другой стороны, обеспечить его высокое качество.



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 4.1 – Технологическая схема УЗК получения игольчатого кокса

ТГКК перерабатывается на УЗК по схеме, указанной на Рисунке 4.1.

ТГКК, предварительно подогретый в печи до 400 °С, разделяется на два равных по массовому расходу 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 4.1).

Таблица 4.1 – Технологический режимы работы УЗК получения игольчатого кокса

| Показатель | Значение |
|--------------------------------------|----------|
| Температура печи подогрева ТГКК, °С | 360 |
| Температура низа колонны К-1, °С | 380 |
| Температура середины колонны К-2, °С | 350-370 |
| Температура низа колонны К-2, °С | 380-400 |

Продолжение Таблицы 4.1

| Показатель | Значение |
|---|-----------|
| 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 4.2.

Таблица 4.2 – Материальный баланс УЗК получения игольчатого кокса

| Базовый вариант [176] | | | Проектный вариант | | |
|-----------------------|------------|---------|------------------------|------------|---------|
| Наименование | т, т/г | % масс. | Наименование | т, 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 |

Материальный баланс составлен исходя из того, что на установку поступает ТГКК объемом 160 000,00 т/г, из которых 80 000 т/г ТГКК представляет часть потока, смешиваемого с 34 000,00 т/г фракцией ТГКК 400+ °С, получаемого с колонны К-1. Как видно из Таблицы 4.2,

представленная на Рисунке 4.1 схема позволит получить игольчатого кокса в объеме 33 856,00 т/г.

Важным моментом при разработке схемы УЗК игольчатого кокса является ее внедрение в схему типового НПЗ. ТГКК, в отличие от гудрона, с точки зрения получения в схеме типового НПЗ является более сложным сырьем для УЗК. На Рисунке 4.2 представлена блок-схема получения игольчатого кокса из ТГКК.

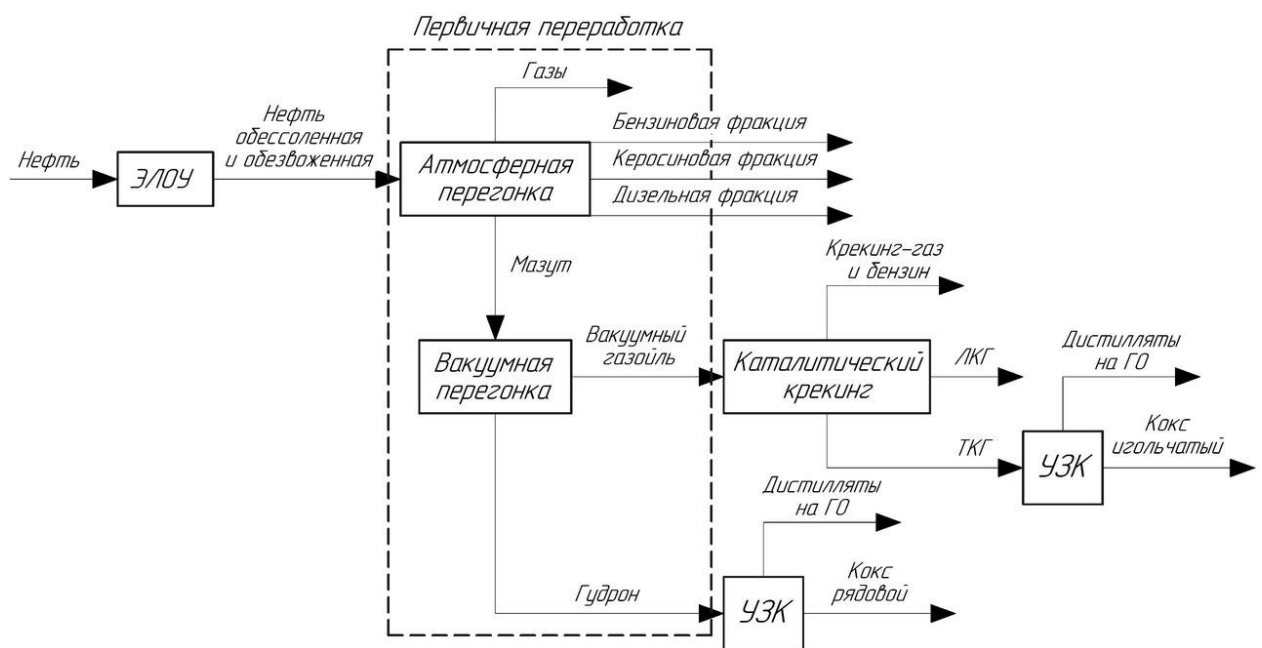


Рисунок 4.2 – Блок-схема получения игольчатого кокса

Вначале обезвоженная и обессоленная нефть поступает с установки ЭЛОУ и направляется на первичную переработку. Чаще всего первичная переработка происходит на установке АВТ. После перегонки светлых фракций, выкипающих до 350 °С, включающих бензиновые, керосиновые и дизельные фракции, остаток с атмосферной колонны направляется вакуумную колонну.

В вакуумной колонне выделяется легкий и тяжелый вакуумный газойли (350-500 °С), а тяжелый остаток – гудрон (500+ °С) – направляется на различные термолитические процессы: висбрекинг с целью снижения

вязкости гудрона для использования в котельном топливе; окисление для получения битума; замедленное коксование для получения рядового кокса.

Вакуумный газойль перерабатывается двумя способами: дальнейшим узким фракционированием для получения из узких фракций моторных и смазочных масел; переработкой на каталитических процессах для получения фракций моторных топлив (бензиновых и дизельных).

Для получения ТГКК предварительно гидроочищенный вакуумный газойль направляют на установку каталитического крекинга, где получают:

- 1) газы;
- 2) высокооктановую бензиновую фракцию;
- 3) дизельную фракцию;
- 4) легкий газойль каталитического крекинга;
- 5) тяжелый газойль каталитического крекинга (ТГКК).

4.2 Техничко-экономические преимущества предлагаемых вариантов технологии

Основным преимуществом предлагаемого технического решения заключается в использовании сырья (ТГКК) для получения ценного продукта – игольчатого кокса –, тогда как на сегодняшний день ТГКК используют, в основном, в качестве сырья для производства технического углерода.

В данном разделе подробно раскрываются не только технические особенности реализации проекта получения игольчатого кокса процессом замедленного коксования, но и организационно-правовые особенности, позволяющие максимизировать экономический эффект.

4.2.1 Рынок сбыта продукции

Поскольку основной продукт замедленного коксования – игольчатый кокс – используется в металлургической промышленности, а именно в выплавке стали, то целесообразный объем производства игольчатого кокса тесно связан с объемом производства стали. Согласно аналитике «Деловых Решений и Технологий» (бывш. «Deloitte»), производство стали в России в течение 2018-2020 гг. наблюдается периодическое сезонное снижение производства стали в начале года с 6,2 млн т / мес до 5,5 млн т / мес в середине года [207, 208].

Тем не менее, в последние годы наблюдается тенденция к снижению производства стали, что объясняется следующими факторами: девальвация рубля, падение нефтяных цен и цен других сырьевых товаров, сужение внутреннего спроса, падение внешнего спроса, таможенные барьеры, изоляция рынков, рост конкуренции [209]. Данная тенденция будет учтена при оценке рисков.

Единственным в России потребителем игольчатого кокса является ООО «Эл б» (ранее Группа ЭПМ) – российская компания, специализирующаяся на выпуске углеграфитовой продукции [210].

Поскольку в России производство игольчатого кокса фактически отсутствует, казалось, можно было бы сразу поставить точку на описании конкуренции на рынках сбыта. Однако, не стоит забывать, что подобное кажущееся отсутствие конкурентов на внутреннем рынке обусловлено отсутствием отечественных производителей, которых замещают зарубежные компании-монополисты. Так, к основным таким монополистам можно отнести компанию «ConocoPhillips» (США и Великобритания) и «CNPC Jinzhou Petrochemical» (Китай). Если же «замещение» западных поставщиков еще остается под вопросом в силу их внушительного влияния на рынке, то замена китайского кокса вполне осуществима по объективным причинам. И эти

причины связаны с ужесточением их внутреннего экологического законодательства, запрещающего производить игольчатый кокс из каменного угля [211].

Таким образом, речь идет не столько о конкурентной борьбе за рынок игольчатого кокса, сколько о возможности заместить его за счет снижения экспорта со стороны китайских поставщиков.

4.2.2 Маркетинговый план

В рамках реализации игольчатого кокса следует произвести оценку емкости внутреннего рынка. Для этого требуется знать импортную цену на игольчатый кокс, а затем принять целесообразную цену игольчатого кокса на внутреннем рынке. Импортная цена на игольчатый кокс в 2020 г. составляла 1 450-1 730 долларов за тонну, что по курсу того времени составляла 106 000-127 000 руб./т [212, 213]. Если индексировать данный диапазон цен на сегодняшнюю дату, то он будет варьироваться в пределах 128 000-154 000 руб./т [214, 215]. Таким образом, нижний порог цены, которую «сталевики» готовы платить за игольчатый кокс, составляет 128 000 руб./т. Тем не менее, по мнению автора, цену, предлагаемую производителям стали, следует установить более низкой с целью повышения привлекательности контракта, например, в пределах 40 000-50 000 руб./т.

Таким образом, 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. Данный расчет говорит о том, что указанная сумма будет находиться внутри национальной экономики, а не экспортироваться из-за импорта игольчатого кокса.

4.2.3 Организационно-юридический план

Организационно-юридический план формируется исходя из списка заинтересованных лиц данного проекта и способом их экономических и юридических отношений. Список заинтересованных лиц и сторон данного проекта представлен в Таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Список заинтересованных лиц и сторон инвестиционного проекта реконструкции установки замедленного коксования

| Роль заинтересованного лица/стороны | ФИО физического лица или наименование юридического лица/стороны | Функция заинтересованного лица/стороны | Предмет интереса |
|-------------------------------------|---|---|---|
| Заказчик | Дочернее предприятие нефтегазовой компании (наименование представляет собой коммерческую тайну) | Основной получатель выгод в виде дополнительного дохода от реализации данного проекта | Получение выгоды в виде дополнительного дохода от реализации данного проекта |
| Исполнитель | ФГБОУ ВО «УГНТУ» Кафедра ТНГ, в т.ч. автор данного бизнес-плана | Разработка технологии получения игольчатого кокса и реконструкции УЗК | Получение вознаграждения за разработку проекта: - либо по договору ГПХ; - либо по лицензионным отчислениям / роялти / паушальным выплатам |
| Поставщик | ПАО «Уралхиммаш» | Поставка колонного оборудования в рамках реализации проекта | Получение выгоды от производства и реализации товара |
| Исполнитель | Компания-подрядчик (на усмотрение самого заказчика) | Осуществление строительно-монтажных работ, связанных с реконструкцией УЗК | Получение вознаграждения за выполнение строительно-монтажных работ по договору ГПХ |
| Государство | Федеральная налоговая служба | Контроль за соблюдением налогового законодательства | Пополнение бюджета за счет увеличения отчислений по НДС и налогу на прибыль |

Исполнитель может осуществить разработку проекта реконструкции двумя способами:

- по договору гражданско-правового характера (ГПХ) с фиксированной суммой;
- по лицензии.

Первый вариант сотрудничества является наиболее простым, поскольку обе стороны (заказчик и исполнитель) договариваются лишь о сумме договора. Второй вариант является более сложным, поскольку заказчик, будучи предприятием, имеющим избыточный административный ресурс, с большой вероятностью:

- даст отказ на подобную форму сотрудничества;
- при реализации договора лицензии создаст юридические «помехи», решение которых потребует судебного вмешательства, а решение, скорее всего, будет принято в пользу заказчика в силу наличия мощного административного ресурса.

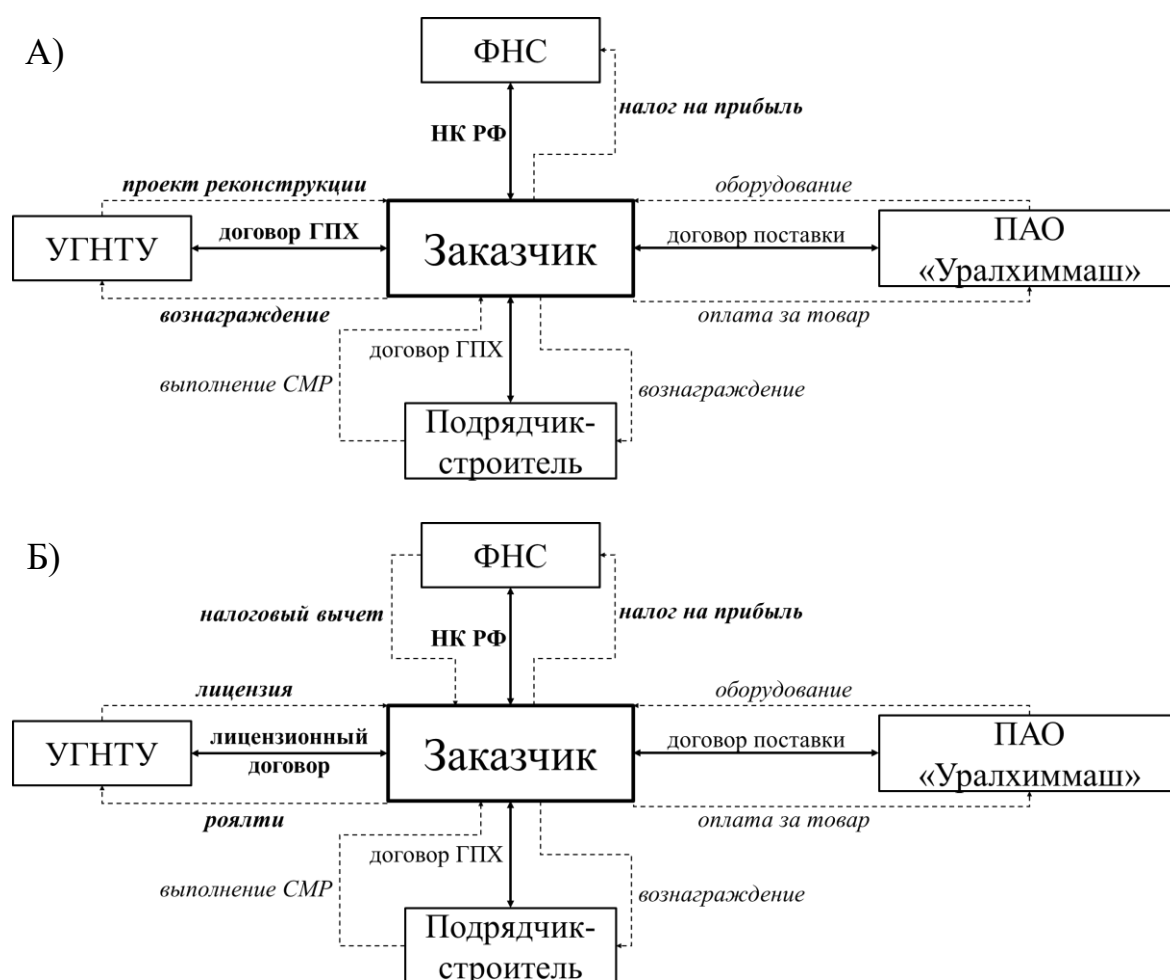
Тем не менее, такая форма сотрудничества позволяет заказчику получить выгоды в виде налоговых вычетов при расчете налогооблагаемой базы налога на прибыль (НК РФ, ст. 264, п.1, пп.1). Однако такие расходы должны быть признаны экономически оправданными (НК РФ, ст. 252, п.1). Поэтому при установлении роялти необходимо руководствоваться следующими принципами:

- отчисления должны быть не ниже суммы, получаемой по договору ГПХ, с целью появления мотивации выполнения заказа по лицензии у исполнителя;
- отчисления должны составлять минимальную часть себестоимости единицы продукции (ПБУ 5/01 п.6, НК РФ ст.320), произведенной по технологии исполнителя, и не превышать суммы налога на прибыль, чтобы, во-первых, не терялась экономическая мотивация у заказчика, и, во-вторых,

чтобы налоговые органы не признали отчисления роялти экономически неоправданными [216, 217].

Таким образом, второй вариант установления юридических отношений заказчика и исполнителя является более сложным. Поэтому был проведен расчет экономической эффективности по двум вариантам сотрудничества, и поиск оптимального размера лицензионных отчислений, если такое представляется возможным.

В целом, организационную форму взаимодействия заинтересованных лиц и сторон проекта можно представить в виде Рисунка 4.3.



а – по договору ГПХ; б – по лицензионному договору

Рисунок 4.3 – Организационная форма взаимодействия заинтересованных лиц и сторон инвестиционного проекта реконструкции установки замедленного коксования

4.2.4 Производственный план

План производства составляется исходя из материального баланса УЗК получения игольчатого кокса (Таблица 4.4). Мощность УЗК составит 200 000 т/г в год, т.е. предусматривается производственный резерв. Объем производства по сырью (ТГКК) составит 160 000 т/г.

Таблица 4.4 – Материальный баланс УЗК

| Материальный баланс | | | Денежные средства | | |
|------------------------|------------|---------|---------------------------|--------------------|--------------------------|
| Наименование | т, т/г | % масс. | Цена, руб./т | Выручка, тыс. руб. | Выручка с НДС, тыс. руб. |
| Взято | | | - | - | - |
| 1 ТГКК | 160 000,00 | 100,00 | - | - | - |
| ИТОГО | 160 000,00 | 100,00 | - | - | - |
| Получено | | | | | - |
| 1 Газ | 11 280,00 | 7,05 | На собственные нужды | | |
| 2 Бензин | 8 000,00 | 5,00 | На дальнейшую переработку | | |
| 3 Легкий газойль | 23 488,00 | 14,68 | На дальнейшую переработку | | |
| 4 Тяжелый газойль | 35 216,00 | 22,01 | На дальнейшую переработку | | |
| 5 ТГКК фр. н.к.-350 °С | 45 600,00 | 28,50 | На дальнейшую переработку | | |
| 6 Игольчатый кокс | 33 856,00 | 21,16 | 50 000 | 1 692 800 | 2 031 360 |
| 7 Потери | 2 560,00 | 1,60 | - | - | - |
| ИТОГО | 160 000,00 | 100,00 | - | 1 692 800 | 2 031 360 |

В Таблице 4.5 представлено оборудование и расчет амортизационных отчислений по нему.

Таблица 4.5 – Расчет амортизационных отчислений по приобретаемому оборудованию

| Показатель | Значение |
|---|----------------------|
| Наименование оборудования | Колонна рециркуляции |
| Количество, шт. | 1 |
| Стоимость оборудования (без НДС), руб. | 1 500 000 000 |
| Амортизационная группа | 5 |
| Срок полезного использования, лет | 10 |
| Срок полезного использования, мес. | 120 |
| Первоначальная стоимость объектов, руб. | 1 500 000 000 |
| Ежемесячная амортизация, руб. | 12 500 000 |

В Таблице 4.6 представлена потребность в ресурсах и калькуляционный расчет производства игольчатого кокса.

Таблица 4.6 – Калькуляционный расчет производства игольчатого кокса

| Статья затрат | Затраты на 1 т продукции | | | | |
|-----------------------------------|--------------------------|--------------------|-----------|------------------|-----------|
| | Расх. нормы на т сырья | Год расх. нормы, т | Цена | Сумма, тыс. руб. | Руб./т |
| Сырье и материалы | | | | | |
| ТГКК, т | 1,000 | 160 000,000 | 10 000,00 | 1 600 000,00 | 10 162,60 |
| Итого по сырью и материалам, руб. | - | - | - | - | 10 162,60 |
| Энергетика | | | | | |
| Углев. газ, т | 0,060 | 9 600,000 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Электроэнергия, кВт/ч | 16,000 | 2 560 000,000 | 1,58 | 4 034,30 | 25,62 |
| Теплоэнергия, ГКал | 0,060 | 9 600,000 | 702,79 | 6 746,78 | 42,85 |
| Водяной пар среднего давления, т | 0,006 | 960,000 | 5 000,00 | 4 800,00 | 30,49 |
| Промвода, м ³ | 5,817 | 930 720,000 | 18,00 | 16 752,96 | 106,41 |
| Итого по энергетике, руб. | - | - | - | - | 205,37 |
| Итого переменные расходы, руб. | - | - | - | - | 10 367,98 |

Продолжение Таблицы 4.6

| Статья затрат | Затраты на 1 т продукции | | | | |
|---|--------------------------|--------------------|------|------------------|-----------|
| | Расх. нормы на т сырья | Год расх. нормы, т | Цена | Сумма, тыс. руб. | Руб./т |
| Условно-постоянные расходы | | | | | |
| Заработная плата, руб. | - | - | - | - | 57,32 |
| Страховые взносы, руб. | - | - | - | - | 17,20 |
| Амортизация основных средств, руб. | - | - | - | - | 79,40 |
| Отчисления роялти, руб. | - | - | - | - | 50,00 |
| Внутризаводская перекачка, руб. | - | - | - | - | 100,00 |
| Цеховые расходы, руб. | - | - | - | - | 518,40 |
| Налоги (налог на имущество), руб. | - | - | - | - | 199,12 |
| Итого условно-постоянные расходы, руб. | - | - | - | - | 1 021,44 |
| Итого производственная себестоимость одной тонны товарного продукта, руб. | - | - | - | - | 11 389,42 |

4.2.5 Инвестиционный план

В рамках данного исследования были рассмотрены следующие организационно-юридические варианты проекта реконструкции УЗК:

1. Базовый: режим работы УЗК без реконструкции.
2. По договору ГПХ: в инвестиции проекта закладываются капитальные затраты на закупку оборудования (1 500 млн. руб.), стоимость договора ГПХ на осуществление НИР (10 млн. руб.) и стоимость договора осуществления строительного-монтажных работ (СМР) (10 млн. руб.).
3. По лицензионному договору: в инвестиции проекта закладываются капитальные затраты на закупку оборудования (1 500 млн. руб.) и стоимость договора осуществления СМР (10 млн. руб.). Вознаграждение по НИР осуществляется выплатами роялти в размере 50 руб./т продукции,

произведенной по технологии, разработанной исполнителем НИР. Данные расходы учитываются в расходах по операционной деятельности.

После расчета 3 вариантов проекта реконструкции УЗК были рассчитаны показатели экономической эффективности самого проекта по трем вариантам (Приложение А).

При сравнении результатов расчета экономической эффективности, указанных в таблицах А.4 и А.6 Приложения А, можно сделать вывод о том, что вариант реконструкции УЗК по варианту лицензионного договора является более выгодным как для заказчика, поскольку он обеспечивает более высокую экономическую эффективность за счет сокращения расходов на НИР и налоговых вычетов, так и для исполнителя НИР, поскольку при данном варианте лицензионные выплаты (даже при их дисконтировании) за весь проектный период превышают единовременные выплаты на договор осуществления НИР.

Для различных вариантов проекта были рассчитаны следующие показатели экономической эффективности проекта: чистый дисконтированный доход (ЧДД/NPV), индекс доходности (ИД/PI), внутренняя норма доходности (ВНД/IRR) и срок окупаемости (СО/PP). Основные показатели экономической эффективности работы УЗК по вариантам приведены в Таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Основные показатели экономической эффективности работы УЗК по вариантам

| Вариант проекта | ЧДД, руб. | ИД | ВНД, % | СО, лет |
|---------------------------|-------------|------|--------|---------|
| Базовый | 83 806 243 | - | - | - |
| По договору ГПХ | 203 348 483 | 1,11 | 18,628 | 9 |
| По лицензионному договору | 230 317 635 | 1,13 | 19,124 | 8 |

Как видно из Таблицы 4.7, наиболее выгодным является вариант реализации проекта по лицензионному договору, поскольку он обеспечивает доход в размере более 230 млн руб. в течение предполагаемого проектного периода 10 лет и окупается в течение 8 лет. К тому же, более высокая ставка ВНД в размере 19,124% говорит о том, что при данном варианте проект более устойчив к рискам.

4.2.6 Оценка и страхование риска

В деятельности ВИНК принято выделять следующие группы рисков:

- операционные – риски убытка в результате ошибочных внутренних процессов, действий сотрудников и систем или внешних событий;
- рыночные – риски изменения рыночных факторов;
- финансовые – риски, связанные с вероятностью потерь финансовых ресурсов;
- правовые – риски убытка в связи с нарушениями или несоответствием правовым нормам;
- политические – риски убытка, являющиеся следствием государственной политики.

Однако необходимо уточнить, какие конкретные риски характерны для каждой вышеописанной группы, и какие последствия могут эти риски повлечь. Более подробное описание рисков, сопутствующих реализации проекта реконструкции УЗК, представлено в Таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Классификация и описание экономических рисков при реализации проекта реконструкции УЗК

| Тип риска | Описание риска |
|----------------------|--|
| 1 Операционные риски | |
| Техногенные риски | В процессе эксплуатации УЗК возможно возникновение аварийных ситуаций, в ходе которого причиняется ущерб окружающей среде, |

| Тип риска | Описание риска |
|---------------------|---|
| | возникает угроза жизни и здоровью технического персонала, подрывается деловая репутация компании. |
| Кадровые риски | Высокая текучесть высококвалифицированных кадров влечет за собой дополнительные издержки по подбору инженерно-технических работников. |
| Экологические риски | УЗК оказывает негативное влияние на окружающую среду. |
| 2 Рыночные риски | |
| Монопольные риски | Заказчик не способен оказывать влияния на монополистов в сфере транспортных услуг (ПАО «Транснефть», ПАО «Газпром», ОАО «РДЖ»). |
| Ценовые риски | Цена на внутреннем рынке зависит от монополистов на мировом рынке. |
| 3 Финансовые риски | |
| Валютный риск | Связан с ценовым риском, поскольку на мировом рынке цена на игольчатый кокс устанавливается в долларах |

Вероятность данных рисков можно оценить в количественном выражении по шкале от 0 до 1, где 0 – нулевая вероятность возникновения риска, 1 – гарантированное возникновение риска при любых обстоятельствах. Так как информация о вероятности возникновения рисков отсутствует, то есть вероятность невозможно оценить стохастическим методом, то для расчета этого показателя используется метод экспертных оценок.

Однако в рамках данного исследования предлагается учитывать и оценивать не только вероятность возникновения риска, но и степень его влияния, которая позволит оценить меру воздействия риска и возможный ущерб от его наступления (Рисунок 4.4).

$$\boxed{\text{Величина риска}} = \boxed{\text{Влияние}} \times \boxed{\text{Вероятность возникновения}}$$

Рисунок 4.4 – Расчет величины риска

Влияние (степень влияния) риска – величина, оцениваемая экспертами по шкале от 0 до 1, где 0 – нулевое влияние риска, 1 – полное влияние риска на проект вплоть до полной его остановки.

По каждому виду рисков рассчитывается его величина (мера его влияния), как показано в Таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Величина отдельного вида риска

| Тип риска | Вероятность появления риска | Степень влияния риска (ранг) | Мера риска |
|---------------------|-----------------------------|------------------------------|------------|
| Техногенные риски | 0,6 | 0,8 | 0,48 |
| Кадровые риски | 0,2 | 0,2 | 0,04 |
| Экологические риски | 0,8 | 0,4 | 0,32 |
| Монопольные риски | 0,8 | 0,4 | 0,32 |
| Ценовые риски | 0,6 | 0,6 | 0,36 |
| Валютный риск | 0,4 | 0,4 | 0,16 |

Стоит еще раз отметить, что и вероятность возникновения рисков, и степень их влияния для всех рисков оцениваются экспертным методом, так как достаточный массив данных для анализа риска иными методами отсутствует либо доступ к этим данным ограничен, поскольку они составляют коммерческую тайну ВИНК.

Таким образом, остаются следующие значительные риски. Жирным шрифтом выделены те риски, которые имеют наибольшую меру (величину): техногенные (0,48) и ценовые (0,36).

В работах [218, 219] предлагаются следующие мероприятия для снижения негативных влияний рисков (Таблица 4.10).

Таблица 4.10 – Мероприятия по снижению негативных последствий рисков

| Тип риска | Метод нивелирования |
|-------------------|---|
| Техногенные риски | Контроль соблюдения стандарта промышленной безопасности OHSAS 18001:2007. |
| Ценовые риски | Фьючерсные контракты |

Центральное диспетчерское управление с целью предупреждения техногенных рисков внедряется в большинстве отечественных ВИНК. OHSAS 18001:2007 включает такие положения промышленной безопасности, как эксплуатация производства, автоматизация, безопасность жизнедеятельности, экологичность и экономичность проекта. В соответствии с данным стандартом промышленной безопасности принимаются отечественные правовые и нормативные акты, которые обеспечивают ритмичность технологического процесса и соблюдение технологического регламента, разрабатываемого для проектируемой установки. Общая стоимость мероприятий по данному виду риска закладываются в инвестиции на стадии строительства.

Фьючерсные контракты, цена которых указана в рублях, позволит избежать ценового риска, который, в свою очередь зависит от валютного.

Таким образом, согласно экспертной оценке, предложенные мероприятия позволят снизить вероятности возникновения и степени влияния рисков следующим образом (Таблица 4.11).

Таблица 4.11 – Меры выделенных рисков после внедрения предложенных мероприятий

| Тип риска | Вероятность появления риска до/после внедрения предложенных мероприятий | Степень влияния риска (ранг) до/после внедрения предложенных мероприятий | Мера риска |
|-------------------|---|--|------------|
| техногенные риски | 0,6 / 0,2 | 0,8 / 0,4 | 0,08 |
| ценовые риски | 0,6 / 0,4 | 0,6 / 0,4 | 0,16 |

4.3 Оценка качества потенциально пригодного сырья для получения игольчатого кокса по оптическим спектрам

В последние десятилетия было установлено, что выход кокса в кубе и коксуюемость по Конрадсону можно предсказывать по оптическим спектрам,

зная коэффициенты поглощения или интегральные параметры спектра [220, 221]. В последние годы были разработаны способы оценки потенциальной пригодности сырья по интегральной оптической плотности [222] и интегральной силе осциллятора [223]. В проведенных исследованиях предложен способ оценки качества кокса по интегральным автокорреляционным параметрам (ИАКП) спектра. ИАКП рассчитывается по широкому сигналу спектра.

Используемые стандартные методы оценки качественных характеристик нефтяного сырья для получения нефтяного кокса имеют ряд недостатков: метод, основанный на ГОСТ 26132 отличается трудоемкостью, связанной с затратой времени на коксование, подготовку образца и его исследование на поляризационном микроскопе. В общем случае временные затраты составляют 8-10 ч, что делает этот метод невозможным для оперативного контроля качества сырья, поступающего на УЗК.

В настоящее время разработаны также другие способы, например, определение качества сырья путем карбонизации и графитации с последующим определением КТР модельного образца электрода. В данном способе предполагается, что имеется связь между индексом корреляции сырья и КТР графитированного электрода. Для получения кокса с низким КТР (не превышающим значение $5 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}$) используют сырье с индексом корреляции от 95 до 130 [224]. Этот метод по длительности исполнения составляет несколько суток, что совершенно неприемлемо в условиях НПЗ.

Недостатком данного способа является то, что величину индекса корреляции определяют не для свежего сырья, поступающего на установку замедленного коксования, а для вторичного сырья, поступающего в печь, то есть смеси свежего сырья с рециркуляцией. Смешивание свежего сырья с рециркулятом позволяет в какой-то степени «исправить» качественные характеристики свежего сырья коксования с целью изменения величины

индекса корреляции сырья, направляемого в печь и, далее, в коксовые камеры с получением игольчатого кокса.

Кроме того, оценку качества получаемого кокса по данному способу осуществляют по значению показателя КТР графита, то есть сначала кокс необходимо прокалить при температуре не менее 1300 °С, затем отграфитировать при температуре выше 2500 °С, изготовить изделие и только затем замерить КТР. Это достаточно длительный процесс. В патенте отмечено, что индекс корреляции от 95 до 130 указывает на возможность получения из данного сырья кокса с минимально возможным КТР, но не всегда из сырья с индексом корреляции в данном интервале возможно получение игольчатого кокса требуемого качества.

В настоящее время разработан метод оценки качества сырья по спектрам ЯМР-¹H. Качество сырья определяется по следующей зависимости:

$$\text{КТР} = -52,9251 + Z + 0,2113QI,$$

где КТР – коэффициент термического расширения электрода;

$$Z = (0,4690A + 0,3649\alpha + 0,7149\beta - 0,1373\gamma);$$

A – доля ароматического водорода;

α , β , γ – доли водородов в α -, β - и γ -положениях.

Данный метод не может быть использован на производстве, т.к. поточные ЯМР-спектрометры характеризуются большими габаритами и очень высокой стоимостью. Кроме того, на оценку КТР будет влиять спин-орбитальное взаимодействие в атомах водородов со свободными радикалами, которые присутствуют в сырье. Это искажает спектр и дает неверные интенсивности α -, β - и γ -полос.

Основной идеей разработанного нами способа оценки качества сырья является использование закона «спектр-свойство» в феноменологической электронной спектроскопии, который устанавливает взаимосвязь физико-

химических свойств веществ с так называемыми спектроскопическими дескрипторами. К спектроскопическим дескрипторам относятся интегральные широкополосные характеристики электронных спектров поглощения в видимом и УФ-диапазонах.

Нами предложен упрощенный способ оценки качества сырья, потенциально пригодного для получения игольчатого кокса, по которому в качестве исходного сырья для получения игольчатого кокса используют декантоили и тяжелые смолы пиролиза.

Сущность способа заключается в получении игольчатого кокса из различных видов сырья, установление зависимости качества полученных коксов от параметров сырья. Качество сырья определяют по микроструктуре полученных коксов в баллах. Одновременно для каждого вида сырья путем электронной спектроскопии измеряют оптическую плотность в диапазоне от 280 до 480 нм спектра поглощения раствора сырья в органическом ароматическом растворителе, затем по концентрации раствора определяют коэффициент поглощения раствора каждого вида исходного сырья, для каждого вида сырья определяют интегральный автокорреляционный параметр (ИАКП) в ультрафиолетовом диапазоне 280-380 нм и в ультрафиолетовой и видимой диапазонах 280-480 нм спектра оптического поглощения, после чего для каждого вида сырья определяют относительный эмпирический автокорреляционный параметр и, представляющий собой отношение ИАКП в ультрафиолетовой области к ИАКП всего электронного спектра в диапазоне от 280 до 480 нм спектра поглощения, и устанавливают график зависимости микроструктуры кокса в баллах от относительного эмпирического автокорреляционного параметра μ исходного сырья, а качество потенциально пригодного сырья для получения игольчатого кокса оценивают измерением интегральной оптической плотности поглощения раствора сырья в органическом ароматическом растворителе путем электронной спектроскопии в диапазоне от 280 до 480 нм спектра поглощения с последующим

определением коэффициента поглощения сырья по концентрации его раствора и расчетом ИАКП и относительного эмпирического автокорреляционного параметра μ сырья, и затем по полученному значению μ сырья с использованием вышеустановленной графической зависимости определяют микроструктуру кокса в баллах для оценки качества сырья.

На Рисунке 4.5 представлены электронные спектры поглощения в диапазоне 280-480 нм для исходных образцов сырья.

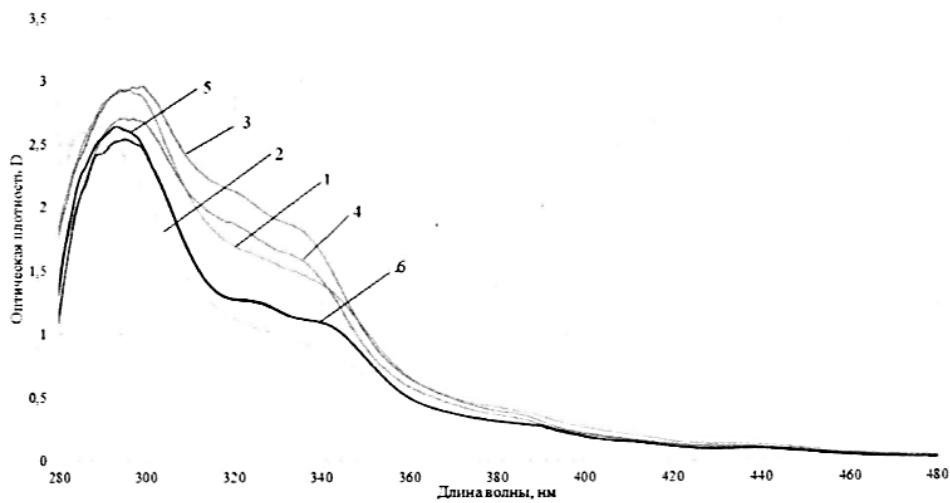


Рисунок 4.5 – Электронные спектры поглощения в диапазоне 280-480 нм для исходных образцов сырья

На Рисунке 4.6 представлена зависимость качества игольчатого кокса от относительного эмпирического автокорреляционного параметра.

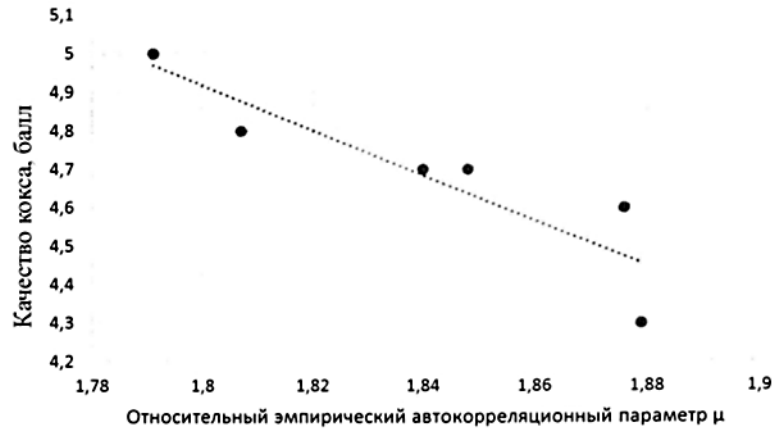


Рисунок 4.6 – Зависимость качества игольчатого кокса от относительного эмпирического автокорреляционного параметра

На Рисунке 4.7 представлен электронный спектр поглощения раствора смеси при концентрации $c = 0,111$ г/л в диапазоне 280-480 нм.

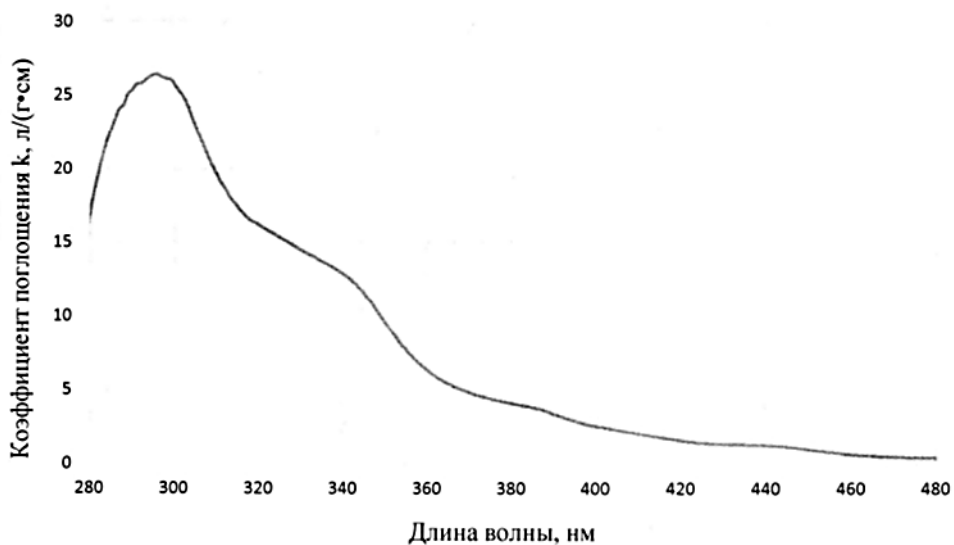


Рисунок 4.7 – Электронный спектр поглощения раствора смеси при концентрации $c = 0,111$ г/л в диапазоне 280-480 нм

На Рисунке 4.8 представлен электронный спектр поглощения раствора сырья при концентрации $c = 0,145$ г/л в диапазоне 280-480 нм.

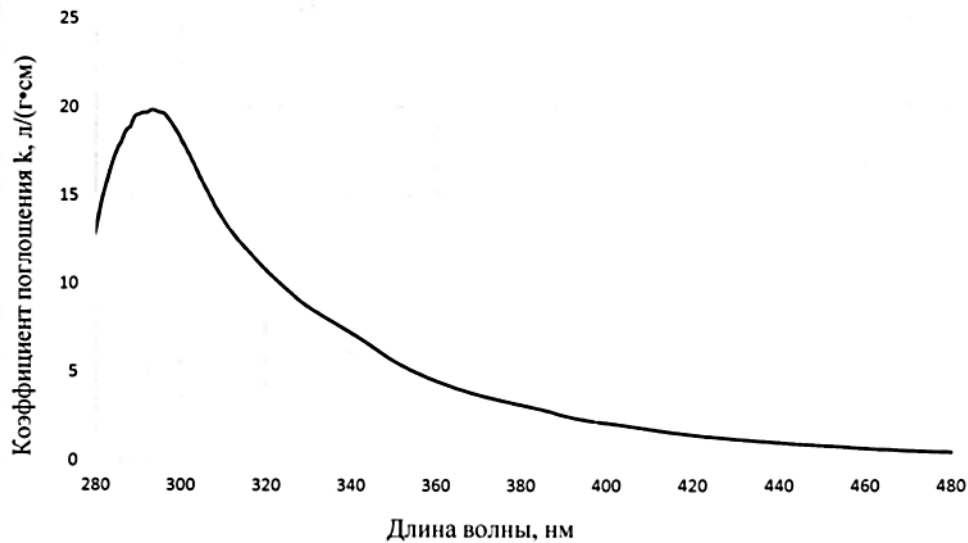


Рисунок 4.8 – Электронный спектр поглощения раствора сырья при концентрации $c=0,145$ г/л в диапазоне 280-480 нм

Предлагаемый способ оценки качества потенциально пригодного сырья для получения игольчатого кокса осуществляют следующим образом.

Различные виды исходного сырья подвергают замедленному коксованию при одних и тех же условиях с получением игольчатых коксов. Затем для коксов, полученных из этих видов исходного сырья, определяют микроструктуру в баллах по ГОСТ 26132. Путем электронной спектроскопии для каждого вида исходного сырья измеряют оптическую плотность в диапазоне от 280 до 780 нм спектра поглощения раствора сырья в органическом ароматическом растворителе. По значениям оптической плотности и концентрации раствора, рассчитывают коэффициент поглощения раствора каждого вида исходного сырья по формуле:

$$k = \frac{D}{c \cdot l} \quad (4.1)$$

где D – оптическая плотность раствора исходного сырья;

c – концентрация раствора сырья, г/л;

l – толщина кюветы, см.

Затем для каждого вида исходного сырья коксования определяют ИАКП в ультрафиолетовом диапазоне 280-380 нм и в ультрафиолетовой и видимой диапазонах 280-480 нм спектра оптического поглощения, соответственно:

$$I_a(\text{УФ}) = \int_{280}^{380} \lg(k(\lambda)) \lg(k(\lambda + \Delta\lambda)) d\lambda \quad (4.2)$$

$$I_a(\text{УФ} + \text{вид}) = \int_{280}^{480} \lg(k(\lambda)) \lg(k(\lambda + \Delta\lambda)) d\lambda \quad (4.3)$$

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

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

$k(\lambda)$ – коэффициент поглощения раствора сырья;

λ – длина волны, нм;

$\Delta\lambda$ – шаг регистрации спектра, нм.

Затем определяют для каждого вида исходного сырья коксования относительный эмпирический автокорреляционный параметр μ , который характеризует отношение ИАКП в ультрафиолетовой области (280-380 нм) к ИАКП электронного спектра в диапазоне от 280 до 480 нм спектра поглощения по формуле:

$$\mu = \frac{I_a(\text{УФ})}{I_a(\text{УФ} + \text{вид})}, \quad (4.4)$$

Далее устанавливают графическую зависимость микроструктуры кокса в баллах от μ -параметра поглощения спектра исходного сырья.

Установленную графическую зависимость используют для оценки малосернистого ароматизированного сырья, потенциально пригодного для получения игольчатого кокса следующим образом.

Путем электронной спектроскопии измеряют оптическую плотность поглощения в диапазоне от 280 до 480 нм спектра поглощения раствора потенциально пригодного сырья для получения игольчатого кокса в органическом ароматическом растворителе с последующим расчетом коэффициента поглощения по формуле (4.1), а также ИАКП по формулам (4.2) и (4.3) в областях поглощения спектра от 280 до 380 нм и от 280 до 480 нм, соответственно. Затем, для данного сырья определяют относительный эмпирический автокорреляционный параметр μ по формуле (4.4).

По ранее построенному графику, в зависимости от полученного значения μ потенциально пригодного сырья, определяют микроструктуру кокса в баллах, что дает возможность оценить качество сырья.

Ниже приведены примеры осуществления предлагаемого способа.

Пример 1. Была проведена оценка качества потенциально пригодного сырья для получения игольчатого кокса, а именно смеси декантояля и тяжелой смолы пиролиза в соотношении 70:30, при помощи графической зависимости качества кокса от относительного эмпирического автокорреляционного параметра μ спектра поглощения следующим образом.

Для установления этой графической зависимости были взяты исходные образцы следующих видов сырья: два вида декантояля, тяжелая смола пиролиза и их смеси в различных соотношениях, характеристика которых приведена в Таблице 4.12.

Исходные образцы сырья подвергали замедленному коксованию на пилотной установке при одних и тех же условиях. Условия коксования подбирались таким образом, чтобы выход продуктов коксования соответствовал выходу продуктов с промышленной установки. Была проведена оценка микроструктуры коксов, полученных из указанных видов сырья, в баллах по ГОСТ 26132. Данные также приведены в Таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Характеристика сырья и оценка микроструктуры полученных коксов

| Наименование показателей | ТГКК | | Смеси ТГКК с ТСП (№ смеси) | | | |
|---------------------------------------|--------|--------|----------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | I | II | I:ТСП | | II:ТСП | |
| | | | №1 90:10 | №2 50:50 | №3 90:10 | №4 70:30 |
| Плотность, г/см ³ | 1,0349 | 1,0779 | 1,0413 | 1,0538 | 1,0784 | 1,0763 |
| Содержание серы, % масс. | 0,15 | 0,12 | 0,15 | 0,11 | 0,20 | 0,17 |
| Коксуемость, % масс. | 3,6 | 2,95 | 4,1 | 6,7 | 3,5 | 4,8 |
| Оценка микроструктуры кокса, баллы | 4,8 | 5,0 | 4,7 | 4,3 | 4,7 | 4,6 |

Путем электронной спектроскопии измерили оптические плотности поглощения растворов исходных видов сырья в толуоле в ультрафиолетовой и видимой областях спектра поглощения 280-480 нм (рисунок 4.5) с последующим определением концентрации растворов и расчетом коэффициентов поглощения по формуле (4.1), где на рисунке 4.5: 1 – смесь №1; 2 – смесь №2; 3 – смесь №3; 4 – смесь №4; 5 – ТГКК I; 6 – ТГКК II. Далее рассчитали ИАКП в диапазонах от 280 до 380 нм и от 280 до 480 нм спектра оптического поглощения растворов исходных образцов сырья в толуоле по формулам (4.2) и (4.3), соответственно. Затем по формуле (4.4) рассчитали относительный эмпирический автокорреляционный параметр μ .

Значения оценки микроструктуры полученных коксов и относительного эмпирического автокорреляционного параметра μ исходных видов сырья сведены в Таблицу 4.13. С использованием оценки микроструктуры полученных коксов и полученных значений параметра μ был построен график зависимости качества игольчатого кокса от относительного эмпирического автокорреляционного параметра μ (Рисунок 4.6).

Таблица 4.13 – Значение относительного эмпирического автокорреляционного параметра μ спектра поглощения для каждого вида сырья и оценка микроструктуры полученных коксов

| Сырье | Значение параметра μ | Оценка микроструктуры коксов, баллы |
|----------|--------------------------|-------------------------------------|
| ТГКК I | 1,807 | 4,8 |
| ТГКК II | 1,791 | 5,0 |
| Смесь №1 | 1,840 | 4,7 |
| Смесь №2 | 1,879 | 4,3 |
| Смесь №3 | 1,848 | 4,7 |
| Смесь №4 | 1,876 | 4,6 |

Полученная графическая зависимость (Рисунок 4.4.) была далее использована для оценки качества смеси декантойля и тяжелой смолы пиролиза в соотношении 70:30 для получения игольчатого кокса. Для этого приготовили раствор смеси в толуоле с концентрацией $c = 0,111$ г/л. Путем электронной спектроскопии измерили оптическую плотность поглощения раствора указанной смеси в диапазоне от 280-480 нм спектра поглощения. Электронный спектр поглощения раствора смеси при концентрации $c = 0,111$ г/л в диапазоне 280-480 нм представлен на Рисунке 4.7.

По концентрации раствора смеси декантойля и тяжелой смолы пиролиза, определили коэффициент поглощения по формуле (4.1), а затем – ИАКП по формулам (4.2) и (4.3) в ультрафиолетовой (280-380 нм) и в ультрафиолетовой и видимой (280 до 480 нм) областях поглощения спектра с шагом спектра $\Delta\lambda = 1$ нм:

$$\begin{aligned}
 I_a(280 - 380) &= \int_{280}^{380} \lg(k(\lambda)) \lg(k(\lambda + \Delta\lambda)) d\lambda = \\
 &= \frac{\sum_{280}^{380} \lg k_{280} \cdot \lg k_{281} + \lg k_{281} \cdot \lg k_{282} + \dots + \lg k_{378} \cdot \lg k_{379} + \lg k_{379} \cdot \lg k_{380}}{380 - 280} = \\
 &= \frac{\sum_{280}^{380} 1,227 \cdot 1,265 + 1,265 \cdot 1,294 + \dots + 0,628 \cdot 0,621 + 0,621 \cdot 0,615}{380 - 280} = 1,283
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 I_a(\text{УФ} + \text{вид}) &= \int_{280}^{480} \lg(k(\lambda)) \lg(k(\lambda + \Delta\lambda)) d\lambda = \\
 &= \frac{\sum_{280}^{480} \lg k_{280} \cdot \lg k_{281} + \lg k_{281} \cdot \lg k_{282} + \dots + \lg k_{478} \cdot \lg k_{479} + \lg k_{479} \cdot \lg k_{480}}{480 - 280} = \\
 &= \frac{\sum_{280}^{480} 1,227 \cdot 1,265 + 1,265 \cdot 1,294 + \dots + (-0,349) \cdot (-0,361) + (-0,361) \cdot (-0,375)}{480 - 280} = 0,681
 \end{aligned}$$

Затем был рассчитан относительный эмпирический автокорреляционный параметр μ смеси декантоля и тяжелой смолы пиролиза:

$$\mu = \frac{1,283}{0,681} = 1,884$$

Из установленной графической зависимости (Рисунок 4.6) видно, что при использовании сырья с μ -параметром равным 1,884 оценка микроструктуры кокса составит 4,43, что свидетельствует о том, что данное сырье пригодно для получения игольчатого кокса.

Пример 2. Была проведена оценка другого потенциально пригодного сырья для получения игольчатого кокса – тяжелой смолы пиролиза, концентрация которого в растворе толуоле составила $c = 0,145$ г/л. Путем электронной спектроскопии была измерена оптическая плотность поглощения раствора сырья в диапазоне от 280 до 480 нм спектра поглощения. Электронный спектр поглощения раствора сырья при концентрации $c = 0,145$ г/л в диапазоне 280-480 нм приведен на рисунке 4.8. По значению оптической плотности и концентрации раствора этого сырья определили коэффициент поглощения по формуле (4.1), а затем – ИАКП по формулам (4.2) и (4.3) в ультрафиолетовой (280-380 нм) и в ультрафиолетовой и видимой (280 до 480 нм) областях поглощения спектра с шагом спектра $\Delta\lambda = 1$ нм:

$$\begin{aligned}
 I_a(280 - 380) &= \int_{280}^{380} \lg(k(\lambda)) \lg(k(\lambda + \Delta\lambda)) d\lambda = \\
 &= \frac{\sum_{280}^{380} \lg k_{280} \cdot \lg k_{281} + \lg k_{281} \cdot \lg k_{282} + \dots + \lg k_{378} \cdot \lg k_{379} + \lg k_{379} \cdot \lg k_{380}}{380 - 280} = \\
 &= \frac{\sum_{280}^{380} 1,120 \cdot 1,159 + 1,159 \cdot 1,187 + \dots + 0,515 \cdot 0,509 + 0,509 \cdot 0,502}{380 - 280} = 0,940
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 I_a(\text{УФ} + \text{вид}) &= \int_{280}^{480} \lg(k(\lambda)) \lg(k(\lambda + \Delta\lambda)) d\lambda = \\
 &= \frac{\sum_{280}^{480} \lg k_{280} \cdot \lg k_{281} + \lg k_{281} \cdot \lg k_{282} + \dots + \lg k_{478} \cdot \lg k_{479} + \lg k_{479} \cdot \lg k_{480}}{480 - 280} = \\
 &= \frac{\sum_{280}^{480} 1,120 \cdot 1,159 + 1,159 \cdot 1,187 + \dots + (-0,266) \cdot (-0,272) + (-0,272) \cdot (-0,279)}{480 - 280} = 0,499
 \end{aligned}$$

Затем был рассчитан относительный эмпирический автокорреляционный параметр μ смеси декантоля и тяжелой смолы пиролиза:

$$\mu = \frac{0,940}{0,499} = 1,883$$

Из установленной графической зависимости (Рисунок 4.5) видно, что при использовании сырья с μ равным 1,883 оценка микроструктуры кокса составит 4,43, что свидетельствует о том, что данное сырье пригодно для получения игольчатого кокса.

Для подтверждения достоверности полученных данных, сырье по примерам 1 и 2 подвергали коксованию. Оценка микроструктуры полученных коксов по ГОСТ 26132 для смеси декантоля и тяжелой смолы пиролиза составила 4,7, для тяжелой смолы пиролиза – 4,2, что в пределах погрешности (менее 10%) соответствует полученной по графической зависимости на Рисунке 4.6 оценке микроструктуры для рассмотренных образцов сырья 4,43.

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 хиолиннерастворимых веществ и подготовки графитов из полученных коксов для измерения КТР.

Для оценки качества сырья для получения игольчатого кокса предложена технологическая рекомендация, основанная на применении поточного спектрометра в реальном времени (Рисунок 4.9).

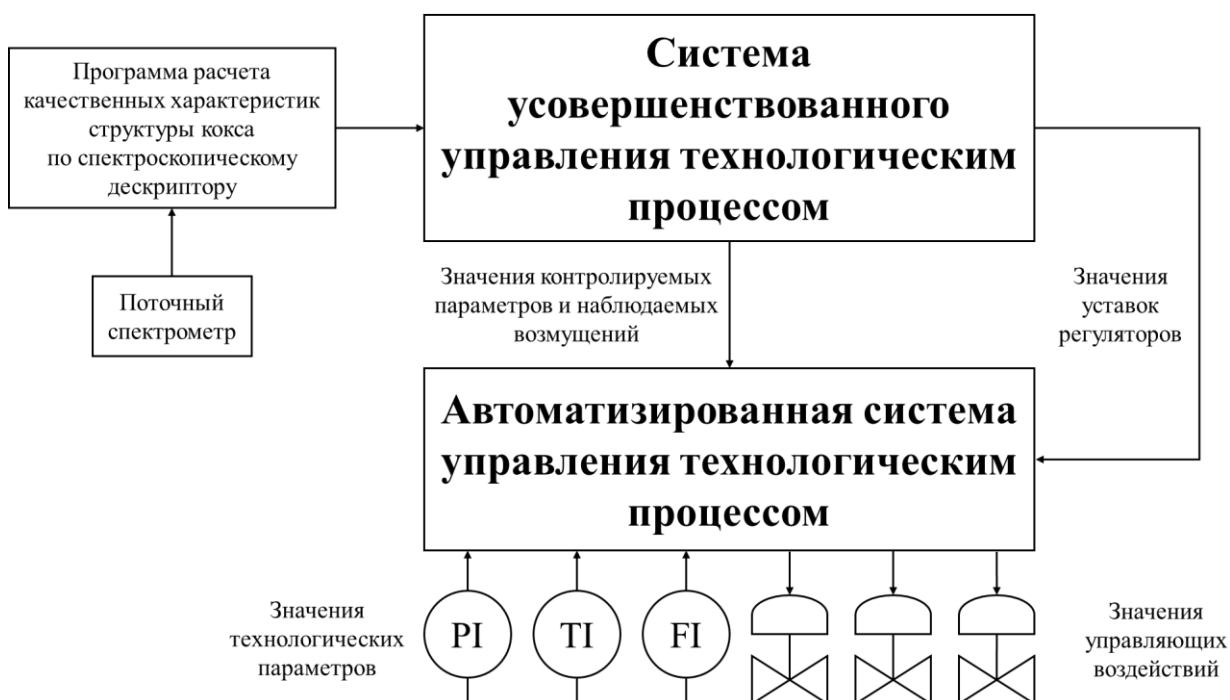


Рисунок 4.9 – Схема автоматизации УЗК с применением поточного спектрометра

Если качество сырья соответствует заданному значению, то сырье поступает на коксование, если, то в сырье добавляется компонент, улучшающий мезофазу.

По итогам работы получен патент РФ на изобретение № 2 798 119 «Способ оценки качества потенциально пригодного сырья для получения игольчатого кокса» [225].

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Для получения игольчатого кокса в качестве сырья следует выбирать декантойли каталитического крекинга, поскольку оно термодинамически более выгодное ввиду наличия большего числа алкильных боковых цепей, что способно сместить баланс реакции ДГП в сторону получения продуктов за счет эндотермических реакций крекинга.

2. Коксование декантойлей следует проводить при постоянной температуре 500 °С, если это представляется возможным, поскольку при данной температуре скорости реакций достигают наибольших значений без ущерба для гидродинамических характеристик процесса в виде возникновения клеточного эффекта и уноса компонентов, участвующих в образовании мезофазы.

3. Коксование декантойлей следует проводить при давлении, ненамного превышающего атмосферное, для повышения температуры кипения образующихся в процессе крекинга и ДГП летучих веществ с целью предотвращения уноса легкокипящих компонентов, способных участвовать в образовании мезофазы.

4. При получении игольчатого кокса требуются большие значения кратности рециркуляции сырья, что увеличивает энергозатраты на единицу перерабатываемого первичного сырья. Поэтому для снижения кратности рециркуляции без ущерба для качества игольчатого кокса следует внедрить схему с выносной секцией промежуточной емкости вторичного сырья.

5. Для максимизации механической прочности кокса и снижения выхода летучих веществ следует проводить коксование с длительностью цикла не менее 4 ч.

6. Производство игольчатого кокса позволит освоить не занятую на внутреннем рынке нишу, повысив операционную и финансовую эффективность нефтеперерабатывающих заводов.

7. Реконструкция предполагает внедрение дополнительной запорной арматуры для смены вида сырья с целью непрерывного получения двух видов кокса. Также предполагается добавление дополнительного количества резервуара с учетом рабочего цикла работы УЗК по переработке тяжелых нефтяных остатков вакуумного производства.

8. Анализ рынка сбыта продукции показал, что основными потребителями игольчатого кокса являются крупные металлургические компании холдингового типа. На отечественном рынке игольчатого кокса отсутствует конкуренция ввиду отсутствия крупных производителей данного вида продукции, поэтому его производство и реализация носит характер замещения импорта.

9. Емкость рынка игольчатого кокса в России составляет 700 млрд руб. ежегодно при условии сохранения существующего объема выпуска продукции черной металлургии.

10. Рассмотрены два организационно-правовых варианта реализации проекта реконструкции УЗК: по лицензионному договору и по договору ГПХ.

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

12. 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 окупается в течение предполагаемого проектного периода.

13. К рискам, оказывающим наибольшее влияние на проект, следует отнести техногенные, сущность которых заключается в вероятном возникновении аварийных ситуаций, и ценовые, обусловленные косвенным влиянием мировых монополистов, поставляющих игольчатый кокс. Риски

нивелируются контролем соблюдения стандарта промышленной безопасности OHSAS 18001:2007 и заключением фьючерсных контрактов.

14. Разработан способ оценки качества потенциально пригодного сырья для получения игольчатого кокса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые для описания процесса термолиза 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/P/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.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- QI – quinoline insoluble (хинолиннерастворимые вещества)
- UHP – Ultra-High Power
- ВНД – внутренняя норма доходности
- ГПХ – гражданско-правовой характер
- ДГП – дегидрополикондесация
- ИАКП – интегральный автокорреляционный параметр
- ИД – индекс доходности
- ИСО – интегральная сила осциллятора
- КПВТ – каменноугольный пек высокой температуры
- КПНСТ – каменноугольный пек низкой и средней температуры
- КТР – коэффициент термического расширения
- ЛМУ – лабораторная микроампульная установка
- НДС – нефтяная дисперсная система
- НКС – низкотемпературные каменноугольная смола
- ПАВ – поверхностно-активно вещество
- ПАУ – полициклические ароматические углеводороды
- ПИ – потенциал ионизации
- ПМЦ – парамагнитные центры
- СМР – строительно-монтажные работы
- СО – срок окупаемости
- ТГКК – тяжелый газойль каталитического крекинга
- ТНО – тяжелые нефтяные остатки
- ТСП – тяжелая смола пиролиза
- УСТК – установка сухого тушения кокса
- УФ – ультрафиолетовый
- ФХС – физико-химические свойства
- ЧДД – чистый дисконтированный доход

ЭГСП – электрод графитированный специальный пропитанный

ЭП – энергия перехода

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЭФО – экстракт фурфурольной очистки

ЭФС – электронная феноменологическая спектроскопия

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Переработка нефти и газового конденсата [Электронный ресурс] // Официальный сайт Министерства энергетики Российской Федерации. – 2020. Режим доступа: [https://minenergo.gov.ru/node/1212#:~:text=НПЗ%20и%20ГПЗ\),- ,В%202019%20г.,составил%20285%2С1%20млн%20тонн.](https://minenergo.gov.ru/node/1212#:~:text=НПЗ%20и%20ГПЗ),- ,В%202019%20г.,составил%20285%2С1%20млн%20тонн.)
2. Зорин, И.С. Итоги большого налогового маневра в нефтегазовом секторе экономики России / И.С. Зорин, Л.В. Каницкая // *Фундаментальные исследования*. – 2018. – №8. – С. 59-65.
3. Ching T.T. Catalysts for Hydroprocessing of Heavy Oils and Petroleum Residues [Электронный ресурс] / T.T. Ching. – Электронные данные. – London: Intech Open, 2019. – Режим доступа: <https://www.intechopen.com/chapters/69317> doi: 10.5772/intechopen.89451.
4. An Overview of Light Olefins Production via Steam Enhanced Catalytic Cracking / A. Akah, J. Williams, M. Ghrami // *Catalysis Surveys from Asia*. – 2019. – Vol. 23. – P. 265-276.
5. The hydrothermal stability of the alkali-treated ZSM-5 and its catalytic performance in catalytic cracking of VGO / D. Han, Y. Chen, C. Li // *Chemical Papers*. – 2019. – Vol. 23. – P. 215-220.
6. Study of Optimal Reaction Conditions and a Modified Residue Catalytic Cracking Process for Maximizing Liquid Products / G. Wang, X. Lan, C. Xu, J. Gao // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2009. – Vol. 48(7). – P. 3308-3316.
7. Spent Unconventional Hydroprocessing Catalysts / M. Marafi, A. Stanislaus, E. Furimsky // *Handbook of Spent Hydroprocessing Catalysts (Second Edition)*. – Amsterdam: Elsevier, 2017. – P. 357-374.

8. Инновации в области цеолитного катализа / И. Иванова, О. Пономарева, Е. Андриако, Н. Нестеренко // Энергетическая политика. – 2021. – № 6(160). – С. 68-79.
9. Бифункциональные катализаторы в процессах гидроочистки и гидрокрекинга нефти / Е.В. Головач // Вестник магистратуры. – 2019. – № 4-2(91). – С. 20-23.
10. Thermolysis of Petroleum Asphaltenes and their Fractions / A.A. Grin'ko, A.K. Golovko // Petroleum Chemistry. – 2014. – Vol. 54(1). – P. 42-47.
11. Mathematical Modeling of Heavy Oil Residue Thermolysis Process Reactor / B.S. Zhirnov, M.R. Fatkullin, N.N. Luneva // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2022. – Vol. 58. – P. 465-468.
12. Висбрекинг: новые тенденции и технологии / Л.Р. Телекова, А.В. Дияковская // Colloquium-Journal. – 2020. – № 3-2(55). – С. 98-100.
13. Visbreaking: A technology of the past and the future / J.G. Speight // Scientia Iranica. – 2012. – Vol. 19(3). – P. 569-573.
14. Реконструкция установки замедленного коксования / В.В. Озерова // Молодой ученый. – 2019. – № 16(254). – С. 35-39.
15. A four kinetic model for delayed coking process of Qingdao vacuum residues [Электронный ресурс] / N. Li, Y. Wang, D. Zhao // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – Электронные данные. – 2020. – Режим доступа: doi:10.1088/1755-1315/513/1/012020.
16. Thermal Cracking Processes / J.G. Speight // Heavy Oil Recovery and Upgrading. – 2019. – Houston: Gulf Professional Publishing, 2019. – P. 299-356.
17. Novel Technology For Production Of Petroleum Pitches For Non-Ferrous Metallurgy / I.O. Doshlov // Advances in Engineering Research. – 2018. – Vol. 158. – P. 94-99.
18. Патент № 2668870 Российская Федерация, МПК C10C 3/02 C10C 3/08. Способ получения анизотропных нефтяных пеков / А.А. Мухамедзянова, А.А.

Хайбуллин, А.А. Усманов, А.В. Ситдикова. – заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Салаватский химический завод» (RU); заявл.21.06.2017, опубл.03.10.2018. Бюл. № 28.

19. Перспективы развития процесса пиролиза углеводородного сырья / Т.А. Лаврентьева, Р.И. Ишмухамедов // Международный научный журнал «Символ науки». – 2021. – № 4. – С. 14-17.

20. Zaman C.Z., Pal K., Yehye W.A., Sagadevan S., Shah S.T., Adebisi G.A., Marliana E., Rafique R.F., Johan R.B. Pyrolysis: A Sustainable Way to Generate Energy from Waste [Электронный ресурс] / Edited by M. Samer. – Электронные данные. – London: Intech Open, 2017. – Режим доступа: <https://www.intechopen.com/books/5758> doi: 10.5772/intechopen.69036.

21. Плазмохимический пиролиз этанола для получения углеродных наноструктур / М.Б. Шавелкина, П.П. Иванов, Р.Х. Амиров, А.Н. Бочаров, А.И. Драчев, М.А. Шавелкин // Химия высоких энергий. – 2022. – Т. 56. – № 2. – С. 145-150.

22. A critical review on solid waste treatment using plasma pyrolysis technology [Электронный ресурс] / К.Р. Bhatt, S. Patel, D.S. Upadhyay, R.N. Patel // Chemical Engineering and Processing – Process Intensification. – 2022. – Vol. 177. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.108989>.

23. Сравнительные исследования зарождения производства нефтяного и каменноугольного кокса / Э.Г. Мухаметзянова, Э.Г. Теляшев, А.М. Бикбулатова, Ж.А. Полярная, И.Р. Кузеев, Э.М. Мовсумзаде // Нефтепереработка и нефтехимия. – Уфа: ЦНИИТЭнефтехим, 2002. – № 4. – С. 37-40.

24. Солнечный камень / Л.Я. Кизильштейн // Наука и жизнь. – 2010. – № 8. – С. 54-58.

25. The History and Future Challenges of Calcined Petroleum Coke Production and Use in Aluminum Smelting / L. Edwards // *Journal of Metals*. – 2015. – Vol. 67(2). – P. 308-321.
26. Petersen, W.S., Miller, R.E. Hall Heroult Centennial: First Century of Aluminum Process Technology 1886-1986 / W.S. Petersen, R.E. Miller. – Warrendale, PA: TMS, 1986. – 175 p.
27. Исследование физико-механических свойств нефтяного кокса / Е.В. Сафронова, А.В. Спиридонов // *Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В. Промышленность. Прикладные науки*. – 2022. – № 3. – С. 103-107.
28. Petroleum coke: the coal hiding in tar sands / L. Stockman, D. Turnbull, S. Kretzmann. – Washington DC, Oil Change International, 2013. – 44 p.
29. Life Cycle Assessment of Petroleum Coke Gasification to Fischer-Tropsch Diesel / I.J. Okeke, T.A. Adams // *Computer Aided Chemical Engineering*. – 2019. – Vol. 46. – P. 1495-1500.
30. *Металлургия. Аналитическая справка [Электронный ресурс]* // Официальный сайт Министерства труда и социальной защиты Российской Федерации. – 2019. – Режим доступа: https://spravochnik.rosmintrud.ru/storage/app/media/Metallupgiya_2019.pdf.
31. Влияние внешних факторов на деятельность предприятий черной металлургии [Электронный ресурс] / И.Л. Рябков, Н.Н. Яшалова // *Baikal Research Journal*. – Электронные данные. – 2020. – Vol. 11(3). – Режим доступа: doi:10.17150/2411-6262.2020.11(3).6.
32. Риски ошибок в применении антимонопольного законодательства: эффекты шоков спроса и предложения / А.Е. Шаститко, А.И. Мелешкина, К.В. Дозмаров // *Управленец*. – 2019. – Т. 10. – № 3. – С. 2-13.
33. Анализ состояния конкуренции на рынке графитированных электродов [Электронный ресурс] // Официальный сайт Федеральной Антимонопольной

Службы Российской Федерации. – 2019. – Режим доступа: <https://fas.gov.ru/attachment/297519/download?1577778806>.

34. Анализ производственных и экономических показателей крупнейших российских предприятий черной металлургии / Н.Н. Яшалова, И.Л. Рябков // Экономический анализ: теория и практика. – 2020. – Т. 19. – № 8. – С. 1531-1550.

35. Сравнительный анализ состояния российской и китайской черной металлургии в условиях пандемии [Электронный ресурс] / Ц. Ли // Universum: экономика и юриспруденция. – Электронные данные. – 2021. – №1(88). – Режим доступа: <https://7universum.com/ru/economy/archive/item/12808>.

36. Рынок черной металлургии / А.В. Власенко, В.В. Скрыбин, О.В. Пацук // Производственный менеджмент: теория, методология, практика. – 2016. – № 4. – С. 86-91.

37. Концепция устойчивого низкоуглеродного развития черной металлургии России на период 2020-2050 гг. / Л.Н. Шевелев // XV Международный конгресс сталеплавильщиков. – 2018. – С. 17-20.

38. Спасибо китайским экологам / С. Кисин // Эксперт. – 2019. – № 21. – С. 23-25.

39. Новая концепция развития технологии переработки продуктов коксования на Коксохимическом предприятии АО «ЕВРАЗ НТМК» / А. Н. Козырь // НАУКА – ОБРАЗОВАНИЕ – ПРОИЗВОДСТВО: Опыт и перспективы развития: сборник материалов XIV Международной научно-технической конференции, посвященной памяти доктора технических наук, профессора Е.Г. Зудова (8-9 февраля 2018 г.): в 2-х т. – Т. 1: Горно-металлургическое производство. Машиностроение и металлообработка. – Нижний Тагил: НТИ (филиал) УрФУ, 2018. – С. 73-81.

40. Small Diameter Graphite Electrodes from China / D.S. Johanson, R.K. Schmidtlein, J.E. Kearns, R.J. Stayin, A.A. Karpel. – Washington, DC: U.S. International Trade Commission, 2020. – 193 p.
41. Приказ Министерства промышленности и торговли РФ от 5 мая 2014 г. № 839 «Об утверждении Стратегии развития черной металлургии России на 2014-2020 годы и на перспективу до 2030 года и Стратегии развития цветной металлургии России на 2014-2020 годы и на перспективу до 2030 года» [Электронный ресурс] // Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. – 2014. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/420204426>.
42. Чаудури У.Р. Нефтехимия и нефтепереработка. Процессы, технологии, интеграция / У.Р. Чаудури. – СПб.: Профессия, 2014. – 432 с.
43. Petroleum Coke / H. Predel, S. Srivatsan / Industrial Carbon and Graphite Materials. – 2021. – Vol. 1. – P. 122-149.
44. Патент № 2768163 Российская Федерация, МПК C10B 55/00 C10B 57/04. Способ получения кокса с пониженным содержанием серы (варианты) / А.Л. Максимов, А.В. Акопян, А.С. Лядов, А.В. Анисимов, Э.В. Караханов. – заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) (RU), Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный институт имени Л.В. Ломоносова» (МГУ) (RU); заявл.09.10.2020, опубл.23.03.2022. Бюл. № 9.
45. Patent 10968396 US. Method and process for producing needle coke from aromatic polymer material and aromatic bottoms of an aromatic recovery complex / O.R. Kaseoglu, R.P. Hodgkins, T. Inan / patentee Saudi Arabian Oil Company. – 16/776006; priority date 29.01.20; publ. 06.04.21.

46. Patent CN 101724420 A. Production method of needle coke raw material / Z. Xueping, L. Na, G. Jixin, G. Lianzhong, C. Renqing / patentee China Petroleum and Chemical Corp, Sinopec Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals; priority date 28.10.08; publ. 05.06.13.
47. Патент № 2755792 Российская Федерация, МПК В65G 67/16 С10В 33/00. Способ и комплекс транспортировки раскаленного кокса от коксовых печей к УСТК / Р.Р. Гилязетдинов, И.Ю. Сухов. – заявитель и патентообладатель Акционерное общество «ЕВРАЗ Нижнетагильский металлургический комбинат» (АО «ЕВРАЗ НТМК») (RU); заявл.29.09.2020, опубл.29.01.2021. Бюл. № 27.
48. Патент № 2719837 Российская Федерация, МПК С10В 25/06 С10В 25/16. Дверь коксовой печи / В.Я Шапошников, Н.Е. Бочарова. – заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Восточный научно-исследовательский углехимический институт" (АО "ВУХИН") (RU); заявл.24.12.2018, опубл.23.04.2020. Бюл. № 12.
49. Патент № 2645999 Российская Федерация, МПК В01D 53/14. Способ очистки коксового газа от аммиака круговым фосфатным способом / А.В. Калинин, Е.В. Карунова, Д.А. Парменов, Р.В. Снегирев. – заявитель и патентообладатель Публичное акционерное общество "Северсталь" (RU); заявл.04.05.2017, опубл.28.02.2018. Бюл. № 7.
50. Экологическая оценка целесообразности выделения водорода из коксового газа / В.И. Экгауз, К.А. Гришан // Кокс и химия. – 2022. – № 7. – С. 39-43.
51. Microbial removal of sulphur from petroleum coke (petcoke) / N. Tripathia, R.S. Singhb, C.D. Hillsa // Fuel. – Vol. 235. – P. 1501-1505.
52. Классификация технологических процессов переработки тяжелых углеводородных остатков / Г.В. Тараканов, А.Ф. Нурахмедова, И.В. Савенкова, А.Р. Рамазанова // Вестник АГТУ. – 2017. – №1(63). – С. 50-55.

53. Влияние характеристик связующих на параметры пористой структуры гранулированных активных углей на базе нефтяных коксов / В.А. Стрелков, А.С. Ширкунов, В.Г. Рябов, А.Д. Чучалина, А.В. Шнейдер, Д.В. Локтеев, Н.Д. Кифель // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2021. – № 1. – С. 66-81.
54. Патент № 2717815 Российская Федерация, МПК С10В 55/00. Способ получения нефтяного игольчатого кокса / В.П. Запорин, С.В. Сухов, К.В. Федотов, Д.В. Храпов, А.В. Альт. – заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Газпромнефть - Омский НПЗ" (АО "Газпромнефть-ОНПЗ" (RU); заявл.16.09.2019, опубл.25.03.2020. Бюл. № 9.
55. Патент № 2769188 Российская Федерация, МПК С10В 57/04. Состав шихты для получения металлургического кокса / В.М. Капустин, А.А. Прус, Е.Н. Тимин, Е.В. Денисенко, Д.С. Вьюков. – заявитель и патентообладатель Публичное акционерное общество "Новолипецкий металлургический комбинат" (RU); заявл.19.11.2020, опубл.29.03.2022. Бюл. № 10.
56. Патент № 2770401 Российская Федерация, МПК С10В 37/04 С10В 31/00. Способ подготовки угольной шихты к коксованию / П.В. Лизогуб, И.А. Золтуев, А.С. Койнов. – заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Алтай-Кокс" (RU); заявл.30.06.2020, опубл.15.04.2022. Бюл. № 11.
57. Thermogravimetric analysis of combustion characteristics of coal gangue and petroleum coke mixture [Электронный ресурс] / С. Song, К. Liu, Z. Gong, Y. Liu // Journal of Physics: Conference Series. – Электронные данные. – 2019. – Vol. 1324. – Режим доступа: doi:10.1088/1742-6596/1324/1/012077.
58. Study on physical-chemical properties of petroleum cokes / S. Birghila, I.C. Popovici, A. Dumitru // Romanian Journal of Physics. – 2011. – Vol. 56(7). – P. 976-982.
59. Research of characteristics of PJSC «Koks» coal and coke dust fuel briquettes [Электронный ресурс] / V. Solodov, T. Cherkasova, N. Kolmakov, S. Subbotin,

Y. Radchenko // The First Interregional Conference «Sustainable Development of Eurasian Mining Regions». – Электронные данные. – 2019. – Vol. 134. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201913402007>.

60. Systems Design of A Petroleum Coke IGCC Power Plant: Technical, Economic, And Life Cycle Perspectives / I.J. Okeke, T.A. Adams // Computer Aided Chemical Engineering. – 2019. – Vol. 47. – P. 163-168.

61. Evaluation of the Physical-Chemical Properties in Petroleum Coke / S. Birghila, I.C. Popovici // CSCCanada.net: E-Journals. – 2013. – Vol. 6(2). – P. 28-31.

62. Petroleum Coke Characteristics and Use in Power Industry / A.N. Alekhnovich, V.V. Bogomolov, N.V. Artem'eva // Power Technology and Engineering. – 2019. – Vol. 53(3). – P. 339-343.

63. Petroleum Coke Combustion in Fixed Fluidized Bed Mode in the Presence of Metal Catalysts / E.R. Saifullin, K.G. Sadikov, M.A. Varfolomeev, D.A. Emelianov, N.O. Rodionov // ACS Omega. – 2020. – Vol. 5. – P. 22171-22178.

64. Combustion Characteristics of Coal, Petroleum Coke, Biomass, and Their Ternary Blends [Электронный ресурс] / P. Kumar, B.K. Nandi // Journal of Energy Resources Technology. – Электронные данные. – 2021. – Vol. 144(1). – Режим доступа: doi.org/10.1115/1.4052469.

65. Effects of natural weathering on intrinsic properties of coal and coke quality [Электронный ресурс] / D. Kumar, H.P. Tiwari, V.K. Saxena, B.K. Khullar, R.K. Singh, S.K. Bhattacharya // Metallurgical Research & Technology. – Электронные данные. – 2018. – Vol. 116(1). – Режим доступа: <https://doi.org/10.1051/metal/2018048>.

66. Generation and characterization of coal-based needle coke produced by the co-carbonization of coal liquefaction pitch and anthracene oil / Y. Zhang, X. Liu, M. Tian, Y. Zhu, C. Hua, X. Zhao // RSC Advances. – 2022. – Vol. 12. – P. 25860-25871.

67. Powder-Activated Coke Prepared from Coal Fast Pyrolysis: Fractal Characteristics and SO₂ Adsorption [Электронный ресурс] / T. Feng, Q. Kong, J. Xue, L. Li, P. Liu, S. Li, Z. Zhang // Environmental Science and Pollution Research. – Электронные данные. – 2022. – Vol. 1. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22031-x>.
68. Effects of co-carbonization of medium and low temperature refined pitch and high temperature refined pitch on the structure and properties of needle coke / X. Xu, L. Cui, J. Shi, J. Liu, Y. Zhu, Y. Tian, M. Ma, T. Liu, H. Zheng, D. Li / Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2023. – Vol. 169. – P. 105783.
69. Explosion risk in coke, coal and sulphur storage [Электронный ресурс] / F.Á. Nieves, Á.P. Arancha, G.T. Javier, M.P. Ljiljana, C.R. Ángele // XIII Congreso Internacional en Energía y Recursos Minerales. – Электронные данные. – 2013. – Vol. 1. – Режим доступа: <https://www.researchgate.net/publication/260927518>.
70. Перспектива расширения сырьевой базы для получения игольчатого кокса / И.Р. Хайрудинов, А.А. Тихонов, М.М. Ахметов // Башкирский химический журнал. – 2011. – Т. 18. – № 3. – С. 103-110.
71. Кинетика образования углерода при термическом превращении нефтяного сырья в жидкой фазе / Р.Н. Гимаев, В.З. Губайдуллин, Л.Е. Стриженова, Л.Г. Каримова // Химия твердого топлива. 1980. – № 4. – С. 125-131.
72. Патент № 2065470 Российская Федерация, МПК C10C 1/16. Способ получения нефтяного изотропного волокнообразующего кокса / Л.С. Матвейчук, Ф.Х. Кудашева, Р.Н. Гимаев. – заявитель и патентообладатель Башкирский государственный университет (RU); заявл.27.07.1994, опубл.20.08.1996.
73. Принципы формирования волокнообразующих нефтяных пеков / А.А. Хайбуллин // Сборник научных трудов БашНИИНП. – М.: Химия, 1990. – Вып. 29. – С. 62-74.

74. Исследование волокнообразующих свойств пеков из тяжелых смол пиролиза углеводородного сырья / А.А. Мухамедзянова, В.А. Будник, А.С. Алябьев, А.А. Хайбуллин, Р.Н. Гимаев // Вестник Башкирского университета. – 2012. – № 4. – С. 1726-1730.
75. Получение мезофазных пеков методом отстоя мезофазных сфер из карбонизирующейся массы на основе нефтяного сырья / В.В. Зольников, Б.С. Жирнов, А.А. Мухамедзянова, А.А. Хайбуллин, Э.Г. Теляшев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. – № 4-5. – С. 99-102.
76. Studies of the initial reactions of carbonization / L.S. Singer // Journal de Chimie Physique. – 1969 – Vol. 66. – P. 21-27.
77. Chemistry of carbonization / I.G. Lewis // Carbon. – 1982. – V. 61. – Vol. 1. – P. 1095-1100.
78. Chemistry of carbonization / I.G. Lewis // Carbon. – 1982. – V. 20. – No 6. – P. 519-529.
79. Ахметов М.М. Получение малосернистых коксов из сернистых нефтей. – Уфа: Издательство ГУП ИНХП. Серия «Библиотека нефтепереработчика», 2010. – 180 с.
80. Биктимирова Т.Г., Ахметов М.М. Тонкая структура нефтяных коксов. – Уфа: Издательство ГУП ИНХП. Серия «Библиотека нефтепереработчика» 2010. – 112 с.
81. Красюков А.Ф. Нефтяной кокс. – М.: Гостоптехиздат, 1963. – 164 с.
82. Сюняев З.И. Нефтяной углерод. – М.: Химия, 1980. – 272 с.
83. The formation of grafitiring carbons from the liquid phase / G.D. Brooks, G.H. Taylor // Carbon. – 1965. – V. 3. – P. 185-193.
84. Хайрудинов И.Р., Гимаев Р.Н., Гаскаров Н.С. Опыт производства и применения нефтяных пеков – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1994. – Вып. 2 – 44 с.

85. Лебедев Ю.А., Чувиров А.Н. Химия, физика, механика карбонизированных жидких кристаллов. – Уфа: РИО БашГУ, 2005. – 212 с.
86. Процесс замедленного коксования и производство нефтяных коксов, специализированных по применению / Г.Г. Валявин, В.П. Запорин, Р.Г. Габбасов, Т.И. Каллимуллин // Территория нефтегаз. – 2011. – №8. – С. 44-48.
87. Mesophase formation behavior in petroleum residues / S. Kumar, M. Srivartava // Carbon Letters. – 2015. – Vol. 16(3). – P. 171-182.
88. Effects of the addition of coal tar pitch-based mesocarbon microbeads on the preparation of mesophase pitch / X. Gong, X. Liu, D. Liu // E3S Web of Conferences. – 2021. – Vol. 257. – P. 1-5.
89. Effect of mesophase formation from quinoline insoluble-containing coal tar pitch on physical properties of carbon blocks / J.-J. Kim, S.-H. Lee, U-S. Youn, S.-U. Gwon, T.-S. Byun, J.-S. Roh // Carbon Letters. – 2024. – Vol. 34. – P. 1833-1844.
90. Production of monodisperse spherical mesophase from coal tar pitch by solvent extraction / P. Phiciato, Yu.N. Thaha, N. Darsono, M. Huda // Carbon Letters. – 2023. – Vol. 33. – P. 1669-1677.
91. Analysis of spinnable mesophase pitch in terms of lyotropic liquid crystalline solution / T. Mashio, T. Tomaru, H. Shimano, S.-J. Ha, Y.-P. Jeon, K. Nakabayashi, J. Miyawaki, S.-H. Yoon // Carbon Letters. – 2023. – Vol. 33. – P. 713-726.
92. Chemistry of zipping reactions in mesoporous carbon consisting of minimally stacked graphene layers / T. Xia, T. Yoshii, K. Nomura, K. Wakabayashi, Zh.-Z. Pan, T. Ishii, H. Tanaka, T. Mashio, J. Miyawaki, T. Otomo, K. Ikeda, Y. Sato, M. Terauchi, T. Kyotani, H. Nishihara // Chemical Science. – 2023. – Vol. 32. – P. 8448-8457.
93. Строение полимерного углерода / В.М. Шельченко, А.А. Сладков, Ю.Н. Никулин // Успехи химии. – 1982. – Т. 51. – Вып. 5. – С. 736-763.

94. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. – М.: Химия, 1974. – 376 с.
95. Фиалков А.С. Углерод: межслоевые соединения и композиты на его основе. – М.: Аспект Пресс, 1997. – 717 с.
96. Особенности кинетики термоллиза высокомолекулярной части нефти / Г.Г. Валявин, В.С. Мартемьянов, А.П. Жаворонков // Подготовка сырья и совершенствование технологии нефтяного кокса различного назначения: Тематический сборник научных трудов БашНИИ НП. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1979. – С. 161-169.
97. Валявин Г.Г., Суюнов С.А., Ахметов С.А., Валявин К.Г. Современные и перспективные термолитические процессы глубокой переработки нефтяного сырья. – СПб.: Недра, 2010. – 224 с.
98. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. – Новосибирск: Наука, 1995. – 192 с.
99. Аналогия физико-химических свойств полисопряженных полимеров и высокомолекулярных нефтяных систем / М.Ю. Доломатов, Г.Г. Валявин, А.П. Жаворонков // Проблемы глубокой переработки сернистых и высокосернистых нефтей: Тез. докл. 2-й респ. конф. – Уфа: УНИ, 1980. – С. 30-31.
100. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций. – М.: Химия, 1989. – 384 с.
101. Доломатов М.Ю. Фрагменты теории реального вещества. – М.: Химия, 2005. – 208 с.
102. Доломатов М.Ю. Химическая физика многокомпонентных органических систем. – Уфа: ИПНХП АН РБ, Уфимский технологический институт сервиса, 2000. – 124 с.

103. Некоторые особенности термолиза высокомолекулярной части нефти / Г.Г. Валявин, М.Ю. Доломатов, Е.В. Артамонова, В.В. Фрязинов // Химия и технология топлив и масел. – 1980. – № 3. – С. 54-56.
104. Кинетический компенсационный эффект в процессах крекинга нефтяных систем / Г.Г. Валявин, Е.В. Артамонова, М.Ю. Доломатов // Проблемы глубокой переработки высокосернистых нефтей и сернистых газоконденсатов: Тез. докл. 5-й респ. конф. – Уфа: УГНТУ, 1984. – С. 144-145.
105. Изучение кинетики коксования нефтяных остатков различного происхождения / Е.В. Артамонова, Г.Г. Валявин, Ш.Ф. Мулюков // Исследование процессов нефтепереработки и нефтехимии: Тезисы докладов научно-технической конференции молодых ученых. – Грозный, 1973. – С. 44-46.
106. Степухович А.Д. Кинетика и механизмы термического крекинга алканов. – Издательство Саратовского университета, 1965. – 302 с.
107. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. – М.: Химия. 1976. – 312 с.
108. Thermochemical kinetics of anthracene pyrolysis / S.E. Stein // Carbon. – 1981. – Vol. 19. – No. 6. – P. 421-429.
109. Реакционная способность и химические превращения карбоолигоаренов / Григоровская В.А. // Пластические массы. – 2000. – № 6. – С. 21-27.
110. О взаимодействии олигоариленов с эпихлоргидрином / В.А. Григоровская, Н.М. Мордвинова, Б.А. Бегун, И.В. Ярцева // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 1992. – № 9. – С. 29-35.
111. Берлин А.А., Гейдрих М.А., Давыдов Б.Э., Карпин В.А., Карпачева Г.П., Кренцель Б.А., Хутарева Г.В. Химия полисопряженных систем. – М.: Химия, 1972. – 359 с.
112. Авторское свидетельство № 502297 СССР, МПК G01N 11/14. Ротационный пластовискозиметр / Э.Х. Зиннуров, Э.Ш. Хамитов, З.И.

Сюняев, Р.Н. Гимаев. – заявитель и Башкирский государственный педагогический институт и Уфимский нефтяной институт; заявл.28.05.1974, опубл.05.02.1976. Бюл. № 5.

113. Влияние ароматических добавок на выход газов термолиза крекинг-остатка / М.Ю. Долматов, И.М. Равилов, Г.Г. Валявин // Проблемы глубокой переработки сернистых и высокосернистых нефтей и сернистых газоконденсатов: Тез. докл. 5-й респ. конф. – Уфа: УНИ, 1984. – С. 143.

114. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. – М.: Химия, 1978. – 244 с.

115. Мелешко А.И., Половников С.П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты. – М.: Сайнс-Пресс, 2007. – 192 с.

116. Особенности кинетики термических превращений высокомолекулярной части нефти / Г.Г. Валявин, В.В. Фрязинов // Исследование состава и структуры тяжелых нефтепродуктов: Труды БашНИИНП. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982. – С. 139-150.

117. Двухстадийный процесс получения нефтяного пека / Л.В. Долматов, Р.А. Фасхутдинов // Химия и технология топлив и масел. – 1988. – № 12. – С. 14-15.

118. Кинетические исследования процесса термополиконденсации гудрона для получения нефтяной спекающей добавки / А.Н. Морозов, И.Р. Хайрудинов, Б.С. Жирнов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2006. – № 11. – С. 10-13.

119. Контролируемый синтез и свойства на различных межфазных границах сополимеров метакриловой кислоты с метилакрилатом / О.Г. Замышляева, Б.Н. Ионычев, А.И. Фролова, М.А. Батенькин, М.А. Симонова, Н.А. Копылова, С.Д. Зайцев, Ю.Д. Семчиков // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92. – Вып. 6. – С. 745-757.

120. Влияние межмолекулярного взаимодействия на выход углеродных продуктов карбонизации / М.Ю. Доломатов, Л.В. Долматов, Д.Ф. Варфоломеев, С.А. Ахметов // Химия твердого топлива. – 1998. – № 3. – С. 56-58.
121. Влияние когезии на пластические свойства пеков / М.Ю. Доломатов, Л.В. Долматов, Д.Ф. Варфоломеев, С.А. Ахметов // Химия твердого топлива. – 1988. – № 3. – С. 54-56.
122. Микротермогравиметрический анализ термодеструкции полимеров / В.С. Панков, Г.С. Слонимский // Высокомолекулярные соединения. – 1966. – № 1. – С. 80-84.
123. Тиличев М.Д. Химия крекинга. – М.: ГНТИНГТЛ, 1941. – 269 с.
124. Структура молекулярных наночастиц нефтяных асфальтенов / М.Ю. Доломатов, С.А. Шуткова, С.В. Дезорцев // Журнал структурной химии. – 2012. – Т. 53. – № 3. – С.569-573.
125. Структурно-химические характеристики модельных молекулярных фрагментов нефтяных асфальтенов / М.Ю. Доломатов, С.А. Шуткова, С.В. Дезорцев // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52. – № 4. – С. 299-303.
126. The chemistry of the phenalenes / D.H. Reid // Quarterly Reviews, Chemical Society. – 1965. – Iss. 3. – P. 274-302.
127. A new interpretation of the monomer-dimer equilibrium of triphenylmethyl- and alkylsubstituted-diphenyl methyl-radicals in solution / H. Lankamp, W.Th. Nauta, C. MacLean // Tetrahedron Letters. – 1968. – Vol. 9. – No. 2. – P. 249-254.
128. Саханов А.Н., Тиличев М.Д. Крекинг в жидкой фазе. – М.: Нефтяное хозяйство, 1928. – 371 с.
129. Обрядчиков С.Н. Технология нефти. – М.-Л.: Гостоптехиздат, 1952. – 408 с.
130. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Ч. 2. – М.: Химия, 1968. – 376 с.

131. Kinetics of coke formation during cracking of group components of petroleum residue / M.E. Levinter, M.I. Medvedeva, G.M. Panchenkov, G.I. Agapov // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 1966. – Vol. 2(11). – P. 766-769.
132. Реакция Дильса-Альдера. Часть I / А.В. Смит, А.Д. Дильман // *Основы современного органического синтеза*. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009. – С. 605-642.
133. Реакция Дильса-Альдера. Часть II / А.В. Смит, А.Д. Дильман // *Основы современного органического синтеза*. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009. – С. 643-681.
134. Кинетика структурирования кристаллов фракции анизотропного нефтяного пека / М.Ю. Доломатов, Р.Н. Равилов, Т.Г. Биктимирова // В сб. *Молодые ученые – народному хозяйству: Тез. докл. респ. конф.* – Салават: УНИ, 1984. – С. 21-22.
135. Каталитический крекинг высокоароматических газойлей и пиролизной смолы / Д.С. Стратиев, В.К. Шишкова // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2010. – №1. – С. 9-12.
136. Исследование зависимости температуры размягчения от содержания мезофазы в нефтяных пеках, полученных из тяжелой пиролизной смолы и декантойля / П.В. Кугатов, Б.С. Жирнов, А.Е. Еременко // *Химия и технология топлив и масел*. – 2021. – №3(625). – С. 28-31.
137. Базаров И.П. Термодинамика. – М.: Высшая школа, 1991. – 376 с.
138. Фиалков А.С. Углеродистые материалы. – М.: Энергия, 1979. – 320 с.
139. Состав, свойства, структура и фракции асфальтенов нефтяных дисперсных систем / Г.А. Галимова, Т.Н. Юсупова, Д.А. Ибрагимова, И.Р. Якупов // *Вестник технологического университета*. – 2015. – Т. 18. – № 20. – С. 60-64.
140. Исследование физико-химических закономерностей термолиза нефтяного сырья в различных условиях. Исследование в области

производства нефтяного кокса / М.Ю. Долوماتов, И.М. Равилов, М.М. Максименко, С.В. Габбасова, Г.Г. Валявин // Тематический сборник научных трудов БашНИИ НП. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1984. – С. 111-122.

141. Узкий сигнал ЭПР и мезофазное превращение при термообработке угля и пеков / М.С. Фарберг // Химия твердого топлива. – 1982. – № 2. – С. 27-33.

142. Исследование кинетики мезофазных превращений методом ЭПР / В.М. Самойлов // Химия твердого топлива. – 1983. – № 2. – С. 35-38.

143. ЭПР – спектроскопическое исследование процессов взаимодействия в системе жидкая фаза угольной пластической массы / В.П. Икономопуло // Химия твердого топлива. – 1983. – № 1. – С. 25-29.

144. Toward the Asphaltene Structure by Electron Paramagnetic Resonance Relaxation Studies at High Fields / G.V. Mamin, M.R. Gafurov, R.V. Yusupov, I.N. Gracheva, Yu.M. Ganeeva, T.N. Yusupova, S.B. Orlinskii // Energy and Fuels. – 2016. – Vol. 30. – Iss. 9. – P. 6942-6946.

145. Mn-Catalyzed Oxidation of Heavy Oil in Porous Media: Kinetics and Some Aspects of the Mechanism / A.V. Galukhin, M.A. Khelkhal, A.V. Gerasimov, T. Biktagirov, M.R. Gafurov, A. Rodionov, S.B. Orlinskii // Energy and Fuels. – 2016. – Vol. 30. – Iss. 9. – P. 7731-7737.

146. Concentration of paramagnetic centres at low-temperature thermal destruction of asphaltenes of heavy petroleum distillates / M.Yu. Dolomatov, A.A. Rodionov, M.R. Gafurov, A.V. Petrov, T.B. Biktagirov, R.Z. Bakhtizin, S.O. Makarchikov, I.Z. Khairudinov, S.B. Orlinskii // Magnetic Resonance in Solids. Electronic Journal. – 2016. – Vol. 18. – No 1. – P. 1-7.

147. The effect of n-heptane soluble content on the composition and structure of coal tar pitch and the preparation of needle coke / L. Gao, Y. Wang, Y. Zhao, J. Yang, H. Zhang, X. Lin / Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2023. – Vol. 175. – P. 106201.

148. Co-carbonization of ethylene tar and fluid catalytic cracking decant oil: Development of high-quality needle coke feedstock / Y. Yu, F. Wang, B.W. Biney, K. Li, S. Jiao, K. Chen, H. Liu, A. Guo / *Fuel*. – 2022. – Vol. 322. – P. 124170.
149. Characteristics of the mesophase and needle coke derived from the blended coal tar and biomass tar pitch / L. Li, X. Lin, Y. Zhang, J. Dai, D. Xu, Y. Wang // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2020. – Vol. 150. – P. 104889.
150. Co-carbonization behavior of the blended heavy oil and low temperature coal tar for the preparation of needle coke / Z. Zhang, B. Lou, N. Zhao, E. Yu, Z. Wang, H. Du, Z. Chen, D. Liu / *Fuel*. – 2021. – Vol. 302. – P. 121139.
151. Study on the evolution of oxygenated structures in low-temperature coal tar during the preparation of needle coke by co-carbonization / Z. Zhang, H. Du, S. Guo, B. Lou, R. Yu, X. Gong, Z. Li, M. Li, Y. Duan, H. Yuan, D. Liu // *Fuel*. – 2021. – Vol. 307. – P. 121811.
152. Comparative study of the carbonization process and structural evolution during needle coke preparation from petroleum and coal feedstock / Z. Zhang, K. Chen, D. Liu, B. Lou, M. Li, S. Guo, R. Yu, B. Wu, X. Gong, G. Li // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2021. – Vol. 156. – P. 105097.
153. Probing the effect of molecular structure and compositions in extracted oil on the characteristics of needle coke / Z. Zhang, H. Du, S. Guo, B. Lou, R. Yu, X. Gong, Z. Li, M. Li, Y. Duan, H. Yuan, D. Liu // *Fuel*. – 2021. – Vol. 301. – P. 120984.
154. Новые методы физико-химического исследования тяжелых нефтепродуктов с применением ЭВМ / М.Ю. Доломатов, Д.Ф. Варфоломеев // *Физико-химические методы исследования тяжелых нефтепродуктов. Тематический сборник научных работ БашНИИ НП.* – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1985. – С. 147-157.
155. ГОСТ 26132-84 Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры. – М.: Издательство стандартов, 1984. – 14 с.

156. Quantitative Study of the Microcrystal Structure on Coal Based on Needle Coke with Curve-Fitted of XRD and Raman Spectrum [Электронный ресурс] / Y.-M. Zhu, X.-F. Zhao, L.-J. Gao, J.-X. Cheng, J. Lü, S.-Q. Lai // Spectroscopy and Spectral Analysis. – Электронные данные. – 2017. – Режим доступа: doi:10.3964/j.issn.1000-0593(2017)06-1919-06.
157. Комплексное исследование игольчатых коксов методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии / З.Р. Исмагилов, С.А. Созинов, А.Н. Попова, В.П. Запорин // Кокс и химия. – 2019. – № 4. – С. 10-18.
158. Полищук В.Р. Как разглядеть молекулу. – М.: Химия, 1979. – С. 243-280.
159. X-ray diffraction technique: structure determination of carbonaceous materials (review) / S.A. Sozinov, A.N. Popova, Ch.N. Barnakov, Z.R. Ismagilov // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – Т. 24. – № 4. – С. 569-576.
160. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии / Пер. с англ. – М.: Мир, 1985. – 384 с.
161. Исследование молекулярной структуры углеродного каркаса образцов игольчатых коксов методом спектроскопии комбинационного рассеяния / З.Р. Исмагилов, А.П. Никитин, Е.С. Михайлова // Кокс и химия. – 2021. – № 7. – С. 36-40.
162. Влияние структурных параметров кокса на эксплуатационные свойства анодной массы / Е.В. Литвинов, А.Ф. Товстенко // Труды ВАМИ. – 1983. – С. 43-48.
163. Структура и текстура промышленных коксов: сравнительный анализ / С.А. Созинов, А.Н. Попова, Ю.Н. Дудникова, З.Р. Исмагилов // Кокс и химия. – 2021. – № 10. – С. 21-29.
164. ГОСТ 4.110-84 Система показателей качества продукции. Коксы нефтяные и пековые. Номенклатура показателей. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1984. – 12 с.

165. Влияние добавки углеродных нанотрубок на коксование антрацена / В.В. Чесноков, А.С. Чичкань, Е.А. Паукштис // Нефтехимия. – 2019. – Т. 59. – № 2. – С. 178-183.
166. Импортозамещающие технологии для получения малосернистого кокса / А.А. Бойцова, Н.К. Кондрашева, В.В. Васильев // Math Designer. – 2016. – № 1. – С. 13-17.
167. Замедленное коксование как эффективная технология углубления переработки нефти / Г.И. Шакирзянова, О.Ю. Сладовская, А.Г. Сладовский, А.С. Зимнякова, Н.С. Нигметзянов // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20. – № 14. – С. 75-78.
168. Коксование высокоароматизированного и тяжелого нефтяного сырья с получением новых видов углеродных материалов / Р.Р. Габдулхаков, В.А. Рудко, Н.К. Кондрашева // VI Всероссийская научно-практическая конференция с участием молодых ученых. – 2020. – С. 62-63.
169. Патент № 2660008 Российская Федерация, МПК C10B 55/00. Способ получения игольчатого кокса замедленным коксованием / В.П. Запорин, С.В. Сухов, Д.А. Старухин. – заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Газпромнефть - Омский НПЗ" (АО "Газпромнефть-ОМПЗ" (RU); заявл.20.09.2017, опубл.04.07.2018.
170. Патент № 2786846 Российская Федерация, МПК C10B 55/00. Способ получения нефтяного игольчатого кокса / В.П. Запорин, С.В. Сухов, М.Ю. Доломатов, Д.Ф. Осипенко, К.В. Федотов, А.В. Альт. – заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Газпромнефть - Омский НПЗ" (АО "Газпромнефть-ОМПЗ" (RU); заявл.11.10.2021, опубл.26.12.2022. Бюл. № 36.
171. Патент № 2618820 Российская Федерация, МПК C10B 55/00 C10B 57/04. Способ получения нефтяного игольчатого кокса / Г.Г. Валявин, В.П. Запорин, С.В. Сухов, Н.Ф. Юрченко, А.И. Блясов, С.Н. Каримова. – заявитель и

патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Информ-технология" (ООО "Информ-технология") (RU), Вестпорт Трейдинг Юроп Лимитед (US), ВТЛ (ФЗЕ) (AE); заявл.01.03.2016, опубл.11.05.2017. Бюл. № 14.

172. Патент № 2729191 Российская Федерация, МПК C10B 55/00. Метод получения кокса нефтяного игольчатого / Д.Т. Кантюков, Р.А. Хаматшин. – заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "НефтеХимКонсалт" (RU); заявл.06.05.2019, опубл.05.08.2020. Бюл. № 22.

173. Бертолусини Р.Г., Капустин В.М., Кукес С.Г. Нефтеперерабатывающая промышленность США и бывшего СССР. – М.: Химия, 1995. – 304 с.

174. Кластер, зубы, хвосты / О. Ашпина, П. Степаненко // The Chemical Journal. – 2011. – №3. – С. 26-32.

175. Патент № 2686152 Российская Федерация, МПК C10B 55/00. Способ получения нефтяного игольчатого кокса / В.А Будник, А.С. Кондратьев, М.Р. Смаков. – заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "ХАММЕЛЬ" (RU); заявл.24.12.2018, опубл.24.04.2018. Бюл. № 12.

176. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие / С.А. Ахметов. – СПб.: Недра, 2013. – 544 с.

177. Валявин Г.Г., Долوماتов М.Ю., Блясов А.И., Юрченко Н.Ф. Физико-химические особенности термолиза сложных углеводородных систем. Эксперимент. Теория. Технология / Под ред. проф. Долوماتова М.Ю. – СПб.: Недра, 2017. – 352 с.

178. The effect of heat pretreatment of heavy oil on the pyrolysis performance and structural evolution of needle coke / Z. Zhang, H. Du, S. Guo, Z. Chen, F. Wen, N. Shi, M. Li, B. Wu, G. Li, J. Zhang, Z. Ma, D. Liu // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2021. – Vol. 157. – P. 105172.

179. Effect of adding graphene oxide on the structure and properties of needle coke / J. Liu, L. Cui, X. Fan, X. Xu, J. Shi, J. Tian, D. Li // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2021. – Vol. 160. – P. 105329.
180. Effects of decompressing carbonization on the preparation of needle coke from FCC decant oil / H. Liu, S. Jiao, W. Liu, B.W. Biney, F. Wang, K. Chen, A. Guo, Z. Wang // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2022. – Vol. 162. – P. 105454.
181. ГОСТ Р 59673-2016 Графитированные электроды для электродуговых печей. Эксплуатация. – М.: Стандартинформ, 2016. – 20 с.
182. ГОСТ Р 57613-2017 Электроды графитированные и ниппели к ним. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2017. – 20 с.
183. ТУ 1911-109-052-2003 Электроды графитированные и ниппели к ним. Технические условия. – Дата введения: 31.03.2004. – ЧЭЗ, 2004. – 20 с.
184. Исследование α_2 -фракции каменноугольного пека. Термолиз и характеристика структуры коксового остатка / С.А. Созинов, А.Н. Попова, З.Р. Исмагилов // *Кокс и химия*. – 2022. – № 7. – С. 26-41.
185. ГОСТ 10200-2017 Пек каменноугольный электродный. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2018. – 16 с.
186. Сравнение требований к качеству нефтяных и каменноугольных пеков для электродной промышленности / А.В. Нешев, В.А. Будник, А.А. Хайбуллин, Р.Р. Муратшин // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2011. – № 11. – С. 50-57.
187. Coking of the α_2 -Fraction of Coal Pitch and the Structure of Its Coke Residue / S.A. Sozinov, A.N. Popova, Z.R. Ismagilov // *Coke and Chemistry*. – 2022. – Vol. 65. – P. 278–283.
188. Классификация связующих материалов на примере каменноугольных и нефтяных пеков / Д.В. Симоненко, Д.Д. Поликарпова, М.С. Ковалев // *Химия и металлургия*. – 2019. – Т. 9. – № 1. – С. 86-88.

189. ГОСТ 33364-2015 Нефть и нефтепродукты жидкие. Определение плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром. – М.: Стандартиформ, 2016. – 20 с.
190. ГОСТ Р 51947-2002 Нефть и нефтепродукты жидкие. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии. – М.: Госстандарт России, 2008. – 10 с.
191. ГОСТ 19932-99 (ИСО 6615-93) Нефтепродукты. Определение коксуемости методом Конрадсона. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. – 11 с.
192. ASTM D 5236 Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill Method). – WC.: ASTM International, 2017. – 18 p.
193. Методика измерений группового химического состава тяжелых нефтепродуктов методом жидкостно-адсорбционной хроматографии с градиентным вытеснением. – Уфа: ГУП «ИНХП», 2014. – 15 с.
194. Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 222.0223/01.00258/2014.
195. ASTM D4402/D4402M – 15 Standard Test Method for Viscosity Determination of Asphalt at Elevated Temperatures Using a Rotational Viscometer. – WC.: ASTM International, 2015. – 4 p.
196. Обзор. ИК-спектрометрия в анализе нефти и нефтепродуктов / Л.В. Иванова, Р.З. Сафиева, В.Н. Кошелев // Вестник Башкирского университета. 2008. – Т. 13. – №4. – С. 869.
197. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ, 2012. – 55 с.
198. Organic Compounds FT-IR Spectroscopy Submitted / A. Segneanu, I. Gozescu, A. Dabici, P. Sfirloaga, Z. Szabadai. – Электронные данные. – London:

IntechOpen Book Series Reviewed, 2012. – Режим доступа: <https://www.intechopen.com/chapters/37659>.

199. Dolomatov M.Yu. Monography Color detection Chapter New results in the theory and practical application of color [Электронный ресурс] / М. Ю. Dolomatov. – Электронные данные. – London: IntechOpen, 2019. – Режим доступа: doi:10.5772/intechopen.84832.

200. Electron Phenomenological Spectroscopy and its Application in Investigating Complex Substances in Chemistry, Nanotechnology and Medicine / M.Yu. Dolomatov, G.R. Mukaeva, D.O. Shulyakovskaya // Journal of Materials Science and Engineering B. – 2013. – Vol. 3(3). – P. 183-199.

201. Долوماتов М.Ю., Ковалева Э.А., Латыпов К.Ф. Электронная феноменологическая спектроскопия и её применение в исследовании сложных веществ в технологии, химии, нанофизике и медицине под научной редакцией д.х.н., проф. Доломатова М.Ю. Часть 1 Электронная феноменологическая спектроскопия в исследовании свойств и структуры молекул и наночастиц. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2018. – 256 с.

202. ГОСТ 16799-79 Коксы нефтяные замедленного коксования. Отбор и подготовка проб. – М.: Стандартинформ, 2007. – 7 с.

203. Математическое моделирование макрокинетики термолиза сложных углеводородных систем / М.Ю. Долوماتов, А.И. Быстров, Р.И. Хайрудинов, Н.А. Журавлева, И.Р. Хайрудинов, К.В. Садыкова // Химия и технология топлив и масел. – 2023. – № 5. – С. 3-7.

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

205. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики: Учебник для хим. фак. ун-тов. – 4-е изд. – М.: Высш. шк., 1984. – 463 с.

206. Долوماتов М.Ю. Химическая физика многокомпонентных органических систем. Часть 1. Физико-химическая теория сложных органических и нефтехимических систем. – Уфа: Институт проблем нефтепереработки и нефтехимии АН РБ, Уфимский технологический институт сервиса.
207. Обзор рынка черной металлургии [Электронный ресурс] // Деловые Решения и Технологии (бывш. Deloitte). – 2019. Режим доступа: <https://www.csr.ru/upload/iblock/d4b/d4b9f67f27e41cb9ec867ddfeb6fc6a9.pdf>.
208. Обзор рынка черной металлургии 2019 – I кв. 2020 гг.: китайский фактор [Электронный ресурс] // Национальное рейтинговое агентство. – 2020. – Режим доступа: https://www.rational.ru/sites/default/files/%D0%9E%D0%B1%D0%B7%D0%BE%D1%80%20%D1%80%D1%8B%D0%BD%D0%BA%D0%B0%20%D1%87%D0%B5%D1%80%D0%BD%D0%BE%D0%B9%20%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%B0%D0%BB%D0%BB%D1%83%D1%80%D0%B3%D0%B8%D0%B8_%D0%B%D0%B0%D0%B9%202020.pdf.
209. Эксперты: прогноз о падении производства в металлургии по итогам года около 10% сейчас кажется чрезмерным [Электронный ресурс] // РЖД-ПАРТНЕР.РУ. – 2020. – Режим доступа: [https://www.rzd-partner.ru/logistics/news/eksperty-prognoz-o-padenii-proizvodstva-v-metallurgii-po-itogam-goda-okolo-10-seychas-kazhetsya-chre/](https://www.rzd-partner.ru/logistics/news/eksperty-prognoz-o-padenii-proizvodstva-v-metallurgii-po-itogam-goda-okolo-10-seychas-kazhetsya-chrezmernym/).
210. Аналитический отчет по рынку игольчатого нефтяного кокса [Электронный ресурс] // Официальный сайт Федеральной Антимонопольной Службы Российской Федерации. – 2010. – Режим доступа: <https://fas.gov.ru/attachment/138527/download?1504613711>.
211. На графитовой игле: новое сырьевое пристрастие Китая [Электронный ресурс] // REUTERS. – 2017. – Режим доступа: <https://jp.reuters.com/article/china-steel-idRUL5N1M2404>.

212. Китайский рынок игольчатого кокса по-прежнему стабилен [Электронный ресурс] // METALLPLACE. – 2020. – Режим доступа: https://metallplace.ru/news220120_3/#:~:text=%D0%A2%D0%B5%D0%BA%D1%83%D1%89%D0%B0%D1%8F%20%D1%86%D0%B5%D0%BD%D0%B0%20%D0%BD%D0%B0%20%D0%BD%D0%B5%D1%84%D1%82%D1%8F%D0%BD%D0%BE%D0%B9%20%D0%B8,1400%20%24%2F%D1%82%20%D0%BE%D1%82%20PMС.

213. Курсы валют ЦБ РФ в январе 2020 [Электронный ресурс] // BANKIROS. – 2020. – Режим доступа: <https://bankiros.ru/currency/cbrf/date/22-01-2020>.

214. Об индексе потребительских цен в декабре 2021 года [Электронный ресурс] // Федеральная служба государственной статистики. – 2022. – Режим доступа: https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/1_12-01-2022.html.

215. Об индексе потребительских цен в декабре 2022 года [Электронный ресурс] // Федеральная служба государственной статистики. – 2023. – Режим доступа: [https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/3_13-01-2023.html#:~:text=%D0%92%20%D0%B4%D0%B5%D0%BA%D0%B0%D0%B1%D1%80%D0%B5%202022%20%D0%B3.,%25%20\(%D0%B2%20%D0%B4%D0%B5%D0%BA%D0%B0%D0%B1%D1%80%D0%B5%202021%20%D0%B3](https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/3_13-01-2023.html#:~:text=%D0%92%20%D0%B4%D0%B5%D0%BA%D0%B0%D0%B1%D1%80%D0%B5%202022%20%D0%B3.,%25%20(%D0%B2%20%D0%B4%D0%B5%D0%BA%D0%B0%D0%B1%D1%80%D0%B5%202021%20%D0%B3).

216. Налоговый кодекс Российской Федерации [Электронный ресурс] // КонсультантПлюс. – 2023. – Режим доступа: https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/1_12-01-2022.html.

217. Положение по бухгалтерскому учету «Учет материально-производственных запасов» ПБУ 5/01 [Электронный ресурс] // КонсультантПлюс. – 2023. – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_32619/569b43a13c040cfc64ff5806d5838fd8976c69e8/.

218. Инвестиционное обеспечение разработки бизнес-плана модернизации объекта на предприятиях нефтеперерабатывающей промышленности / Т.Б. Лейберт, Э.А. Халикова, Д.З. Бурангулов // Аудит и финансовый анализ. – 2019. – №3. – С. 134-142.
219. Оценка экономических рисков при принятии технологических решений в гидрокаталитических процессах на предприятиях нефтеперерабатывающей промышленности / Бурангулов Д.З. – Материалы Международной научно-практической конференции 05 декабря 2017 года «Новые тенденции в развитии корпоративного управления и финансов в нефтеперерабатывающих и нефтехимических компаниях». – Уфа: Издательство УГНТУ, 2017. – С. 15-20.
220. Кузьмина З.Ф., Байбазаров А.А., Слуцкая С.М., Краснова Л.В. Спектрометрическая методика определения коксообразующей способности нефтяных остатков. – В кн.: Исследование остаточных продуктов нефтепереработки: Труды БашНИИПНю – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1977. – Вып. 16. – С. 29-35.
221. Определение коксуемости смесей высокомолекулярных органических соединений / М.Ю. Доломатов, З.Ф. Кузьмина, С.П. Ломакин, Л.М. Хашпер // Химия и технология топлива и масел. – 1991. – № 9. – С. 29-30.
222. Патент № 2794435 Российская Федерация, МПК G01N 21/25. Способ оценки качества потенциально пригодного сырья для получения игольчатого кокса по интегральным параметрам оптических спектров поглощения / М.Ю. Доломатов, В.П. Запорин, Н.Х. Паймурзина, М.М. Доломатова. – заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (RU); заявл.28.11.2022, опубл.18.04.2023. Бюл. № 11.

223. Патент № 2807875 Российская Федерация, МПК G01N 21/25. Способ оценки качества сырья для получения игольчатого кокса / В.П. Запорин, М.Ю. Доломатов, С.В. Сухов, Д.Ф. Осипенко, М.М. Доломатова. – заявитель и патентообладатель Публичное акционерное общество «Газпром нефть» (ПАО «Газпром нефть») (RU); заявл.28.04.2023, опубл.21.11.2023. Бюл. № 33.

224. Патент № 865132 СССР, МПК C10B 55/00. Способ замедленного коксования / В.Х. Кеглер. – заявитель и патентообладатель «Континентал Ойл Компани» (US); заявл.17.06.1976, опубл.15.09.1981. Бюл. № 34.

225. Патент № 2798119 Российская Федерация, МПК G01N 21/25. Способ оценки качества 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, опубл.15.06.2023. Бюл. № 17.

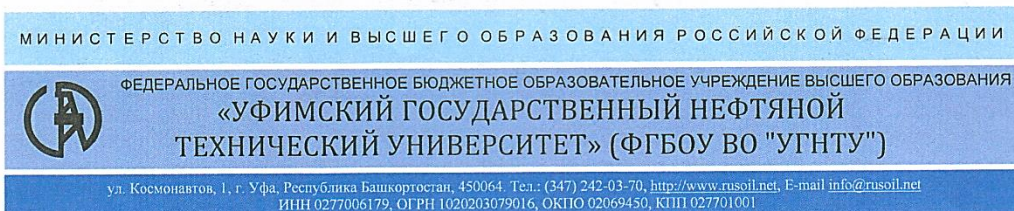
Таблица А.3 – Бюджетов доходов и расходов проекта по варианту договора ГПХ

| БДР проекта (руб.) | 2025 | 2026 | 2027 | 2028 | 2029 | 2030 | 2031 | 2032 | 2033 | 2034 | |
|---|------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| Период, год | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | Итого |
| Операционная деятельность | | | | | | | | | | | |
| Выручка от реализации продукции | | 2 966 261 668 | 2 966 261 668 | 2 966 261 668 | 2 966 261 668 | 2 966 261 668 | 2 966 261 668 | 2 966 261 668 | 2 966 261 668 | 2 966 261 668 | 26 696 355 016 |
| Текущие затраты | | 1 907 033 506 | 1 903 733 506 | 1 900 433 506 | 1 897 133 506 | 1 893 833 506 | 1 890 533 506 | 1 887 233 506 | 1 883 933 506 | 1 880 633 506 | 17 044 501 557 |
| Сырье и материалы | | 1 600 000 000 | 1 600 000 000 | 1 600 000 000 | 1 600 000 000 | 1 600 000 000 | 1 600 000 000 | 1 600 000 000 | 1 600 000 000 | 1 600 000 000 | 14 400 000 000 |
| Энергетика | | 32 334 044 | 32 334 044 | 32 334 044 | 32 334 044 | 32 334 044 | 32 334 044 | 32 334 044 | 32 334 044 | 32 334 044 | 291 006 397 |
| Оплата труда | | 9 025 200 | 9 025 200 | 9 025 200 | 9 025 200 | 9 025 200 | 9 025 200 | 9 025 200 | 9 025 200 | 9 025 200 | 81 226 800 |
| Страховые взносы | | 2 707 560 | 2 707 560 | 2 707 560 | 2 707 560 | 2 707 560 | 2 707 560 | 2 707 560 | 2 707 560 | 2 707 560 | 24 368 040 |
| Налог на имущество | | 31 350 000 | 28 050 000 | 24 750 000 | 21 450 000 | 18 150 000 | 14 850 000 | 11 550 000 | 8 250 000 | 4 950 000 | 163 350 000 |
| Цеховые расходы | | 81 616 702 | 81 616 702 | 81 616 702 | 81 616 702 | 81 616 702 | 81 616 702 | 81 616 702 | 81 616 702 | 81 616 702 | 734 550 320 |
| Амортизация основных средств | | 150 000 000 | 150 000 000 | 150 000 000 | 150 000 000 | 150 000 000 | 150 000 000 | 150 000 000 | 150 000 000 | 150 000 000 | 1 350 000 000 |
| Проценты к уплате | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | | | | 0 |
| Прибыль до налогообложения | 0 | 1 059 228 162 | 1 062 528 162 | 1 065 828 162 | 1 069 128 162 | 1 072 428 162 | 1 075 728 162 | 1 079 028 162 | 1 082 328 162 | 1 085 628 162 | 9 651 853 458 |
| Налог на прибыль | | 211 845 632 | 212 505 632 | 213 165 632 | 213 825 632 | 214 485 632 | 215 145 632 | 215 805 632 | 216 465 632 | 217 125 632 | 1 930 370 692 |
| Чистая прибыль (БДР) | 0 | 847 382 530 | 850 022 530 | 852 662 530 | 855 302 530 | 857 942 530 | 860 582 530 | 863 222 530 | 865 862 530 | 868 502 530 | 7 721 482 767 |
| Рентабельность продаж по чистой прибыли | | 29% | 29% | 29% | 29% | 29% | 29% | 29% | 29% | 29% | |
| Амортизационный фонд | | 150 000 000 | 150 000 000 | 150 000 000 | 150 000 000 | 150 000 000 | 150 000 000 | 150 000 000 | 150 000 000 | 150 000 000 | 1 350 000 000 |
| ЕВИТДА | 0 | 1 209 228 162 | 1 212 528 162 | 1 215 828 162 | 1 219 128 162 | 1 222 428 162 | 1 225 728 162 | 1 229 028 162 | 1 232 328 162 | 1 235 628 162 | 11 001 853 458 |

Таблица А.5 – Бюджетов доходов и расходов проекта по варианту лицензионного договора

| БДР проекта (руб.) | 2025 | 2026 | 2027 | 2028 | 2029 | 2030 | 2031 | 2032 | 2033 | 2034 | |
|---|------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| Период, год | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | Итого |
| Операционная деятельность | | | | | | | | | | | |
| Выручка от реализации продукции | | 2 971 876 868 | 2 971 876 868 | 2 971 876 868 | 2 971 876 868 | 2 971 876 868 | 2 971 876 868 | 2 971 876 868 | 2 971 876 868 | 2 971 876 868 | 26 746 891 816 |
| Текущие затраты | | 1 907 033 506 | 1 903 733 506 | 1 900 433 506 | 1 897 133 506 | 1 893 833 506 | 1 890 533 506 | 1 887 233 506 | 1 883 933 506 | 1 880 633 506 | 17 044 501 557 |
| Сырье и материалы | | 1 600 000 000 | 1 600 000 000 | 1 600 000 000 | 1 600 000 000 | 1 600 000 000 | 1 600 000 000 | 1 600 000 000 | 1 600 000 000 | 1 600 000 000 | 14 400 000 000 |
| Энергетика | | 32 334 044 | 32 334 044 | 32 334 044 | 32 334 044 | 32 334 044 | 32 334 044 | 32 334 044 | 32 334 044 | 32 334 044 | 291 006 397 |
| Оплата труда | | 9 025 200 | 9 025 200 | 9 025 200 | 9 025 200 | 9 025 200 | 9 025 200 | 9 025 200 | 9 025 200 | 9 025 200 | 81 226 800 |
| Страховые взносы | | 2 707 560 | 2 707 560 | 2 707 560 | 2 707 560 | 2 707 560 | 2 707 560 | 2 707 560 | 2 707 560 | 2 707 560 | 24 368 040 |
| Налог на имущество | | 31 350 000 | 28 050 000 | 24 750 000 | 21 450 000 | 18 150 000 | 14 850 000 | 11 550 000 | 8 250 000 | 4 950 000 | 163 350 000 |
| Цеховые расходы | | 81 616 702 | 81 616 702 | 81 616 702 | 81 616 702 | 81 616 702 | 81 616 702 | 81 616 702 | 81 616 702 | 81 616 702 | 734 550 320 |
| Амортизация основных средств | | 150 000 000 | 150 000 000 | 150 000 000 | 150 000 000 | 150 000 000 | 150 000 000 | 150 000 000 | 150 000 000 | 150 000 000 | 1 350 000 000 |
| Проценты к уплате | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | | | | 0 |
| Прибыль до налогообложения | 0 | 1 064 843 362 | 1 068 143 362 | 1 071 443 362 | 1 074 743 362 | 1 078 043 362 | 1 081 343 362 | 1 084 643 362 | 1 087 943 362 | 1 091 243 362 | 9 702 390 258 |
| Налог на прибыль | | 212 968 672 | 213 628 672 | 214 288 672 | 214 948 672 | 215 608 672 | 216 268 672 | 216 928 672 | 217 588 672 | 218 248 672 | 1 940 478 052 |
| Чистая прибыль (БДР) | 0 | 851 874 690 | 854 514 690 | 857 154 690 | 859 794 690 | 862 434 690 | 865 074 690 | 867 714 690 | 870 354 690 | 872 994 690 | 7 761 912 207 |
| Рентабельность продаж по чистой прибыли | | 29% | 29% | 29% | 29% | 29% | 29% | 29% | 29% | 29% | |
| Амортизационный фонд | | 150 000 000 | 150 000 000 | 150 000 000 | 150 000 000 | 150 000 000 | 150 000 000 | 150 000 000 | 150 000 000 | 150 000 000 | 1 350 000 000 |
| ЕВИТДА | 0 | 1 214 843 362 | 1 218 143 362 | 1 221 443 362 | 1 224 743 362 | 1 228 043 362 | 1 231 343 362 | 1 234 643 362 | 1 237 943 362 | 1 241 243 362 | 11 052 390 258 |

Справка о внедрении результатов диссертационного исследования
(Обязательное)



20.06.2024 № 063-99/21

На № _____ от _____

УНИВЕРСИТЕТ НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ» (ФГБОУ ВО "УГНТУ")

СПРАВКА

о внедрении результатов диссертационной работы Бурангулова Д.З. на тему
«Макрокинетические закономерности процессов формирования игольчатого
кокса из ароматических углеводородных фракций»

Результаты диссертационной работы 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».

Проректор по учебно-методической работе

А.И. Могучев

**Акт о внедрении результатов диссертационного исследования
(Обязательное)**

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной и
инновационной работе
ФГБОУ ВО «Уфимский
государственный нефтяной
технический университет»
И.Г. Исраимов
«14» июля 2024

АКТ

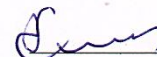
о внедрении результатов диссертационного исследования Бурангулова Данияра Загировича на тему «Макрокинетические закономерности процессов формирования игольчатого кокса из ароматических углеводородных фракций» в учебный процесс технологического факультета ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Комиссия в составе председателя д.х.н., начальника лаборатории углеродных технологий и спектроскопии Центра углеродных технологий Доломатова М.Ю., д.т.н., заведующего кафедрой «Технология нефти и газа» Ахметова А.Ф., к.т.н., заведующего лабораторией «Инновационные технологии термодеструктивной переработки тяжелых нефтяных остатков для получения перспективных углеродных материалов» Запорина В.П. составили настоящий акт о том, что результаты диссертационного исследования Бурангулова Данияра Загировича на тему «Макрокинетические закономерности процессов формирования игольчатого кокса из ароматических углеводородных фракций» внедрены в методику оценки качества потенциально пригодного сырья для получения игольчатого кокса, которые использованы при выполнении договора № ОНЗ-19/08000/01223/Р/03 между ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и Центром промышленных инноваций ПАО «Газпром», «Газпромнефть – Омский НПЗ» по теме: «Разработка методики оценки пригодности сырья для получения игольчатого кокса марки Super Premium», а также применяются в лаборатории углеродных технологий и спектроскопии Центра углеродных технологий.

Председатель комиссии:
начальник лаборатории углеродных
технологий и спектроскопии, д.х.н., профессор

 / М.Ю. Доломатов

Члены комиссии:
заведующий кафедрой
«Технология нефти и газа», д.т.н., профессор

 / А.Ф. Ахметов

заведующий
научно-исследовательской лабораторией,
к.т.н., доцент

 / В.П. Запорин

Диссертация является итогом пятилетней работы, которая стала возможной благодаря всесторонней помощи научного руководителя д.х.н., начальника научно-исследовательской лаборатории углеродных технологий и спектроскопии Центра водород-углеродных технологий ФГБОУ ВО «УГНТУ» Доломатова Михаила Юрьевича в освоении макрокинетического подхода к обработке экспериментальных данных, а также благодаря помощи в непрерывном освоении теоретических основ по теме исследования.

Выражаю благодарность к.т.н., заведующему лабораторией «Инновационные технологии термодеструктивной переработки тяжелых нефтяных остатков для получения перспективных углеродных материалов» Запорину Виктору Павловичу и его коллективу за методическую поддержку при исследовании углеродной мезофазы, а также за помощь при разработке технологической схемы получения игольчатого кокса.

Выражаю благодарность д.т.н., заведующему кафедрой «Технология нефти и газа» ФГБОУ ВО «УГНТУ», профессору Ахметову Арслану Фаритовичу, д.т.н., профессору Рахимову Марату Наврузовичу, д.т.н., профессору Гильмутдинову Амиру Тимерьяновичу за критическое обсуждение и замечания по результатам исследования.

Выражаю благодарность ассистенту Зайнуллину Равилю Забитовичу за методическую поддержку при проведении анализа сырья процесса термолиза, инженеру-лаборанту Лапшину Игорю Геннадиевичу за помощь в разработке способа отбора дистиллята по времени в процессе термолиза, инженеру-исследователю Ханову Айдару Рустамовичу за помощь в организации проведения процесса термолиза.

Выражаю благодарность к.т.н., старшему научному сотруднику Доломатовой Милане Михайловне за помощь в проведении спектроскопических исследований.

Выражаю благодарность к.э.н., доценту Халиковой Эльвире Анваровне за методическую поддержку при обосновании экономической эффективности предлагаемого технического решения.

Выражаю благодарность к.х.н., старшему преподавателю Паймурзиной Наталье Халитовне за совместную разработку способа оценки качества потенциально пригодного сырья для получения игольчатого кокса и оформление патента.

Выражаю благодарность магистрантам, бакалаврам и учащимся профильных школ и лицеев, чей неподдельный интерес, подкрепленный помощью в исследованиях, поддерживал энтузиазм при выполнении диссертационной работы.

Отдельных слов благодарности заслуживают мои родители Бурангулов Загир Тагирович и Бурангулова Айгуль Иргалиевна. Без их поддержки во всех начинаниях на протяжении всей жизни и без их бескрайнего терпения эта работа, бесспорно, не появилась бы на свет. Они ни одного дня своей жизни не были учеными и исследователями, но они каждый день работали над тем, чтобы им мог стать я.

Хисамиевой (Кучербаевой) Илюзе Иргалиевне посвящается.