

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

На правах рукописи



ЕРЕМЕНКО АЛЕКСАНДР ЕВГЕНЬЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ
ВТОРИЧНЫХ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПЕКОВ**

2.6.12. – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор
Жирнов Борис Семенович

Уфа – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	10
1.1 Нефтяные пеки	10
1.1.1 Пеки. Классификация нефтяных пеков	10
1.1.2 Виды сырья для получения нефтяных пеков	12
1.1.3 Строение и свойства пеков	16
1.1.4 Химизм процесса жидкофазного термолиза	21
1.1.5 Основные технологические параметры процесса	24
1.1.6 Технологии получения пеков различного назначения из нефтяного сырья	26
1.2 Области применения анизотропного пека.....	36
1.2.1 Получение углеродных волокон.....	36
1.2.2 Получение игольчатого кокса.....	39
1.3 Структура и свойства мезофазы	41
1.3.1 Общее понятие мезофазы.....	41
1.3.2 Мезофаза в нефтяных пеках.....	45
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1	48
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	49
2.1 Выбор объекта исследования.....	49
2.1.1 Стандартные методы исследования сырья и пеков.....	49
2.1.2 Физико-химические характеристики сырья	50
2.2 Методика проведения процесса термолиза на лабораторной установке	51
2.2.1 Лабораторная установка для получения нефтяных пеков	51
2.2.2 Ход проведения лабораторного эксперимента	53
2.3 Методика определения температуры размягчения пеков капиллярным методом	54
2.4 Методика определения содержания мезофазы	57
2.4.1 Подготовка образца к анализу	57
2.4.2 Проведение анализа на микроскопе.....	59
2.4.3 Определение количественного содержания мезофазы в пеках.....	60

2.5 Методика проведения вакуумной перегонки ТГКК.....	65
2.6 Методика проведения разделения нефтяного пека	67
2.7 Методика приготовления углеродного адсорбента.....	68
2.7.1 Методика приготовления наполнителя	68
2.7.2 Методика получения гранул адсорбента.....	69
2.7.3 Методика построения изотермы адсорбции динамическим методом.....	70
2.7.4 Методика определения удельной поверхности по БЭТ.....	72
2.7.5 Определение объема микропор адсорбента	73
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2	76
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЯНЫХ МЕЗОФАЗНЫХ ПЕКОВ ПУТЕМ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ВЫДЕРЖКИ	77
3.1 Материальные балансы процесса термолиза тяжелых газойлей каталитического крекинга и тяжелой смолы пиролиза	77
3.2 Исследование зависимости температуры размягчения нефтяных пеков от режима термолиза	80
3.2.1 Определение зависимости между капиллярным методом и методом «Кольцо и Шар».....	80
3.2.2 Определение температуры размягчения полученных образцов	86
3.3 Исследование образцов на наличие мезофазы.....	89
3.3.1 Образование мезофазы и ее рост.....	89
3.3.2 Установление зависимостей количественного содержания мезофазы в пекках	92
3.4 Исследование выхода дистиллята в процессе термолиза при различной продолжительности процесса	95
3.5 Исследование термолиза фракций ТГКК	98
3.5.1 Материальный баланс разгонки тяжелого газойля каталитического крекинга	98
3.5.2 Материальный баланс процесса термолиза фракций ТГКК.....	98
3.6 Концентрирование мезофазы.....	100
3.6.1 Распределение мезофазы в пекке по высоте реактора	100
3.6.2 Осаждение мезофазы под действием силы тяжести	101
3.7 Применение побочного изотропного нефтяного пека	105

3.7.1 Использование изотропного пека как связующего для получения адсорбентов.....	105
3.7.2 Использование изотропного пека как нефтяной спекающей добавки	111
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3	114
ГЛАВА 4 РЕКОМЕНДАЦИИ К ПРОЦЕССУ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЯНОГО АНИЗОТРОПНОГО ПЕКА	117
4.1 Рекомендации по режимным параметрам процесса термолиза	117
4.2 Рекомендации по получению анизотропного пека в лабораторных условиях под повышенном давлением	123
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4	128
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	129
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	131
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	132
ПРИЛОЖЕНИЕ А	146

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Инновационная деятельность в современном мире показывает необходимость трансформации отраслей промышленности, поиска нового технологического уклада, образования перспективных индустрий, для осуществления которой, нужна разработка современных технологий и переход к новым перспективным материалам.

Нефтяные анизотропные пеки являются технологичными материалами, которые требуются в современной промышленности, поскольку они обладают особыми физико-химическими свойствами. Такие материалы отличаются высокой термостойкостью и механической прочностью, а также обладают хорошей проводимостью тепла и электричества, что делает их востребованными во многих критически важных областях. По сравнению с изотропными пеками, анизотропные пеки имеют более упорядоченную структуру, что позволяет им обладать лучшими техническими характеристиками. Такие материалы открывают новые возможности для использования их в высокотехнологичных производствах.

Ключевой областью применения анизотропных пеков является производство углеродных волокон. Углеродное волокно и композиционные материалы на их основе – уникальные продукты, которые используют разные отрасли промышленности: атомная, химическая, аэрокосмическая, электротехническая, металлургическая, машиностроение и другие. Спрос на данные материалы постоянно увеличивается и расширяются сферы применения: от электронагревательных элементов до изготовления корпусов космических ракет. По причине отсутствия токсичности и способности углерода встраиваться в организм человека эндопротезы из углепластиков повсеместно используют в медицине.

Другой важной областью применения анизотропных пеков является получение на их основе игольчатого кокса, который используется в производстве графитовых электродов, используемых в сталелитейной промышленности в электродуговых печах, а также для производства синтетического графита для анодного материала литий-ионных аккумуляторов в электромобилях.

Производство анизотропных пеков из каменноугольного смолы наносит огромный вред природе. Кроме того, каменноугольная смола содержит большое количество канцерогенных веществ, полициклических ароматических углеводородов, что приносит существенный вред здоровью людей.

Более экологичным и дешевым сырьем для производства анизотропных нефтяных пеков могут выступать нефтяные остаточные фракции, образующиеся в процессах нефтепереработки и нефтехимии, а, именно, тяжелый газойль каталитического крекинга и тяжелая смола пиролиза. Такие фракции получают в значительных количествах и не находят умелого применения.

Таким образом, получение нефтяных анизотропных пеков в Российской Федерации является актуальным, так как имеется широкая сырьевая база, вследствие высоких производственных мощностей нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий. Однако промышленное производство анизотропных пеков в Российской Федерации отсутствует. Поэтому актуальной задачей является разработка технологии переработки вторичных тяжелых нефтяных остатков для производства пеков.

Степень разработанности темы исследования

Первые исследования мезофазы в каменноугольных пеках проводились учёными Brooks J.D. и Taylor G.H., которые описали структуру жидкокристаллической фазы и её роль в образовании кокса. Исследованиями по получению мезофазы из индивидуальных углеводородов в том числе с применением катализаторов занималась группа ученых во главе с Mochida I., а также Korai Y., Honda H.; Kimura, H., Lewis I.C.

Структуру, свойства и ориентации мезофазных сферолитов с помощью электронной микроскопии изучали ученые Oberlin A., Edie D.D., Fain C.C.

Кинетика и механизм превращения различного нефтяного сырья в условиях термообработки рассматривались в работах Тиличеева М.Д., Левинтера М.Е., Магарила Р.З. Значительный вклад в изучении вопросов кинетики термоллиза тяжелых нефтяных фракций был внесен Доломатовым М.Ю. и Валявиным Г.Г.

Закономерности формирования мезофазы в нефтяных пеках и игольчатого кокса рассматривались учеными Хайрудиновым И.Р., Запориным В.П., Гимаевым Р.Н., Кудашевой Ф.Х., Мухаметзяновой А.А. и др.

Вопросы получения и влияние на свойства получаемой мезофазы в нефтяных пеках и коксах изучались китайскими учеными Li Ming, Liu Dong, Lou Bin и Zhang Yadong. Несмотря на значительное количество работ в данной области процесса, технология получения недостаточно изучена.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертационное исследование соответствует паспорту специальности 2.6.12. – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ, п. 10 «Неметаллические углеродсодержащие материалы. Физико-химические принципы технологии углеродных материалов и изделий, включают стадии подготовки исходных материалов, смешивания и гомогенизации компонентов, формования заготовок или изделий, их упрочнения, высокотемпературных процессов, обработки материалов и изделий для придания им требуемых свойств, формы и размеров. Технологии производства углеродных материалов различного назначения, технический углерод. Сырьевые углеродсодержащие материалы».

Целью работы является разработка технологии получения мезофазных нефтяных пеков из остаточных нефтяных фракций.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Изучение параметров процесса получения пека с высоким содержанием мезофазы.
2. Исследование процесса выделения «чистой» мезофазы.
3. Определение области применения изотропной части пека.
4. Разработка принципиальной технологической схемы получения мезофазного пека.

Научная новизна:

1. Установлено, что требуемое сочетание двух важнейших характеристик (содержание мезофазы и температура размягчения) возможно только при использовании в качестве сырья тяжелого газойля каталитического крекинга, в то

время как для смолы пиролиза температура размягчения становится слишком высокой для возможности получения из пека волокна.

2. Установлено, что изотропный пек (побочный продукт) можно использовать в качестве связующего материала для получения высокопористых гранулированных адсорбентов с высокой удельной поверхностью гранул по БЭТ.

3. Определено, что изотропный пек, полученный в виде побочного продукта, может использоваться в качестве НСД для получения коксовых брикетов с целью утилизации коксовой мелочи.

4. Впервые для пеков предложена методика определения температуры размягчения капиллярным методом, которая позволяет определять температуру размягчения до 350 °С.

Практическая значимость работы:

1. Результаты экспериментальных исследований могут быть использованы для подбора оптимальных параметров получения мезофазных пеков на лабораторной установке.

2. Полученные в работе результаты могут быть использованы для разработки технологической схемы получения мезофазных пеков – сырья для получения высокомодульных углеродных волокон.

3 Рациональное использование в технологии переработки нефтяного сырья тяжелых остатков.

Методология и методы исследования

Методология исследования заключалась в исследовании количества образующихся продуктов при получении нефтяных пеков, полученных из остаточных продуктов нефтепереработки и нефтехимии, а также определения их свойств: температуры размягчения и количественное содержание мезофазы. Для определения мезофазы в пеках использовался специальный оптический метод с дополнительной статистической обработкой. При этом для анализов сырья и продуктов применялись как специальные методы, так и стандартизированные методики.

Положения, выносимые на защиту

1 Результаты исследования зависимости параметров процесса термолиза для различного вида технологического сырья на количество получаемой мезофазы.

2 Разработка технологических рекомендаций по подбору параметров процесса концентрирования мезофазы.

3 Разработка технологических рекомендаций по использованию изотропного пека.

Степень достоверности результатов подтверждается проведением исследований в условиях аккредитованной лаборатории с использованием сертифицированных методик и современного оборудования, гарантирующего высокую точность измерений. Полученные данные демонстрируют воспроизводимость и согласованность с известными научными публикациями.

Апробация результатов исследования

Основные результаты работы доложены и обсуждены на: международной научно-методической конференции «Интеграция науки и образования в вузах нефтегазового профиля – 2020, 2024» (Салават, УГНТУ, 2020 г., 2024 г.), конференции «Инженерное образование в контексте будущих промышленных революций - синергия-2020» (Уфа, УГНТУ, 2020 г.), всероссийской научно-технической конференции «Наука. Технология. Производство – 2021, 2023, 2025», (Салават, УГНТУ, 2021 г., 2023 г., 2025 г.).

Публикации

Основные результаты диссертации, представлены в 15 научных публикациях: 5 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ, включая 4 статьи в научных журналах, входящих в международную базу Scopus, 9 – в материалах научных конференций, 1 – в прочих изданиях.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных выводов, библиографического списка из 155 наименований, списка сокращений и приложения. Работа изложена на 157 листах машинописного текста, содержит 18 таблиц, 61 рисунок, 31 формулу и 1 приложение.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Нефтяные пеки

1.1.1 Пеки. Классификация нефтяных пеков

Пек – это материал черного или коричневатого цвета, который состоит из тяжёлых углеводородов и различных примесей. При нормальных условиях представляет собой твердое вещество, при нагревании температуры выше становится вязким и тянется [1] Пек относится к высокомолекулярным углеводородным системам и стоит между битумом и коксом [2].

Технологические свойства пеков включают в себя большое количество параметров: связующая и спекающая способности, температура размягчения, термоустойчивость, среднечисловая масса молекулы, плотность, растворимость, устойчивость к окислению [3].

Универсальной классификации нефтяных волокнообразующих пеков нет. В литературе наибольшее распространение получила классификация по следующим признакам:

- анизотропия пека;
- вязкость мезофазы;
- вид сырья;
- область применения;
- спекающаяся способность.

Основополагающим признаком служит анизотропия пека, показывающая структуру волокна, и раскрывающая свойства пека (изотропные и анизотропные).

По вязкости мезофазы: низкопластичные, среднепластичные, высокопластичные и смешанные.

По используемому сырью: крекинговые, пиролизные и прочие.

В зависимости от назначения нефтяные пеки классифицируют на: волокнообразующие (для углеродных волокон), брикетные (коксобрикеты),

связующие (электроды и аноды), пропитывающие (композиты и графитовые материалы) и сырьевые (такие как игольчатый кокс).

По спекающей способности [4]:

- пеки пиролиза и термополиконденсации нефтяного сырья (очень активные, с обеспечением 100% замены каменноугольных пеков и жирных углей в шихте);
- окисленные крекинг остатки, остатки углей после водной обработки;
- остатки углей после высокотемпературной обработки (используют для частичной замены углей, способных переходить при нагревании в пластичное состояние);
- битумы, асфальтены с невысокой спекающей способностью [5].

Доминирующими технологическими функциями пека являются связующая способность, которая характеризуется показателем плотности, вязкости, уровнем температуры и спекающая способность, определяющаяся содержанием остатка кокса и показателем коксуетности [6]. При производстве углеродного волокна пек в процессе смешения и прессования связывает частицы твердого наполнителя, а на этапе обжига реализует спекающие свойства с образованием прочной коксовой связи [7]. Основные требования к нефтяным пекам представлены в Таблице 1.1 [8].

Таблица 1.1 – Требования к нефтяным пекам

Показатель	Связующие пеки			Брикетные пеки из		
	Анодные	Электродные	Пропитывающие	Смолы пиролиза	Вакуум-отогнанного	Гудрона и асфальта
1	2	3	4	5	6	7
Температура размягчения, °С:						
По КиС	80-90	75-80	60-90			
По КиШ				50-70	50-70	50-70
Плотность пикнометрическая, кг/м ³ , не менее	1250	-	-	-	-	-
Выход летучих, % масс.	-	57-60	58-64	-	70-74	-

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5	6	7
Коксовый остаток, % масс.	85	-	-	20-40	-	25-35
Вязкость при 140 °С, Па·с, не более	2,5±0,5	-	-	-	-	-
Содержание, % масс., не более:						
Золы	0,3	-	-	0,5	0,5	0,5
Влаги	4	-	-	0,5	0,5	0,5
Групповой химический состав, % масс.:						
γ-фракция (мальтены);	-	-	-	50-55	66-76	-
β-фракция (асфальтены);	-	-	-	20-25	22-20	-
α ₂ -фракция (карбены);	-	-	-	18-22	-	-
α ₁ -фракция (карбоиды);	<4	-	-	0-2	-	-
α-фракция (карбены + карбоиды).	>25	22-25	17-22	-	2-4	-

1.1.2 Виды сырья для получения нефтяных пеков

Основным отправным сырьём для производства пеков являются каменноугольная смола и смеси тяжелых нефтяных остатков, причем, они не готовятся по ранее разработанной технологии с указанием нужных параметров, а являются остатками после перегонки угля, очистки нефти на нефтяных заводах, производства различных ценных продуктов и представляют собой смесь огромного количества органических соединений.

Каменноугольная смола – это смесь полициклических ароматических углеводородов и гетеросоединений. Каменноугольный пек – остаток черного цвета, полученной после переработки каменноугольной смолы, содержащий свыше 50% смолы [9]. Переработка каменноугольной смолы наносит огромный вред природе и создает немалые экологические проблемы. Несмотря на работу большого количества ученых по снижению рисков для здоровья людей и нанесения ущерба природе, канцерогенность каменноугольных пеков находится на высоком уровне [10]. Поэтому на современном этапе остаточные продукты нефтепереработки, в отличие

от каменноугольной смолы, в производстве углеродных материалов являются самыми востребованными.

В Таблице 1.2 обозначены остатки от нефтяной переработки. Сырьем для получения мезофазных пеков могут служить дистиллятные продукты каталитического крекинга, дистиллятные крекинг-остатки и смолы пиролиза. Самым лучшим сырьем, по мнению многих ученых, являются тяжелые смолы пиролиза углеводородов. Однако при соответствующей обработке могут быть использованы и другие остаточные продукты нефтепереработки [11].

Таблица 1.2 – Характеристики различных нефтяных остатков

Показатели	Фенольный экстракт масляной очистки	Крекинг-остаток от гидроочищенного вакуумного газойля	ДКО (когуртепинской нефти)	ДКО (западно-сибирской нефти)	Смола пиролиза	
					газа	бензина
Плотность при 20 °С, кг/м³	936	1034	1017	1081	1044	1053
Зольность, % масс.	-	-	-	0,02	-	0,01
Коксуемость, % масс.	0,2	15,4	13,4	17,6	3,8	12,0
Групповой состав:						
парафино-нафтеновые	26,6	19,5	34,4	6,8	6,6	следы
ароматические						
лёгкие	12,6	-	4,6	0,7		следы
средние	23,5	-	5,6	7,2	59,2	следы
тяжёлые	31,5	41,3	33,1	48,5		72,8
смолы	5,8	13,7	12,1	30,8	23,7	16,7
асфальтены	0	6,8	9,9	6,0	10,5	9,5
Элементный состав, % масс.:						
углерод	-	89,0	88,4	88,2	-	91,2
водород	-	9,2	9,8	8,3	-	8,0
сера	2,8	0,9	0,5	2,6	0,8	0,2
Молекулярная масса, кг/кмоль	-	380	410	328	-	250

В виде исходного сырья используют смолы и высокомолекулярные компоненты нефти, которые являются остатками ее прямой перегонки, в большой комбинации нескольких компонентов с низкой степенью конденсации углеводородов и присутствием гетероатомных соединений. Характеристика этих остатков должна полностью соответствовать той нефти, из которой они получены. Важнейшим показателем применения остатков прямой перегонки нефти является глубина и конкретность выделения дистиллятных фракций из нефтяного сырья.

По сравнению с остатками от прямого перегона нефти, крекинг-остатки имеют большую степень свойства спекания с образованием кокса, немалую плотность, а также высокий показатель конденсации ароматических компонентов и значительную ароматизированность. В связи с разложением парафино-нафтеных углеводородов во время крекинга в смолах и асфальтенах наблюдается молекулярная масса ниже по значению, чем у остатков прямой перегонки.

Тяжелые смолы пиролиза на сегодняшний день являются самым незаменимым сырьем для производства пеков и имеют в составе сложную смесь углеводородов из множества компонентов. Период закипания отмечается от 70 до 250 °С. Характеристика компонентов смолы напрямую связана с составом смолы, химическими свойствами, а также параметрами проведения пиролиза во время образования смол и точности при разделении на фракции продуктов пиролиза. Алканы в тяжелой смоле пиролиза практически отсутствуют, так как распадаются от температуры, а количество парафино-нафтеных углеводородов при утяжелении возрастает и собирается в частях, выкипающих при температуре не выше 370 °С. Ароматические углеводороды подразделяют на несколько групп в зависимости от количества конденсированных колец [12]:

- моноциклические (например, алкилбензолы);
- бициклические (нафталин, азулен и их производные);
- трициклические (антрацен и аналогичные соединения);
- тетрациклические (пирены, дифенилнафталины и др.).

Углеводороды, содержащие пять и более колец, относятся к высококонденсированным полиядерным ароматическим соединениям, чья молекулярная структура существенно отличается от состава нефтяных смол [13].

Для улучшения качества пека в процессе его производства рекомендуется использовать высококипящие фракции (с температурой кипения выше 335 °С). Кроме того, исследования подтверждают, что наибольшая эффективность достигается при использовании углеводородов, содержащих от трех до четырех конденсированных циклов. Алифатические группы негативно влияют на качество пека, поэтому замена атомов водорода в ароматических кольцах на них недопустима.

Преобразование изотропной пековой массы, содержащей параллельно ориентированные полимеризованные ароматические молекулы, в анизотропные жидкокристаллические мезофазы происходит в температурном диапазоне 390-520 °С [14]. Температурный режим фазового перехода в жидкое состояние с образованием мезофазы определяется как химической природой вещества, так и комплексом внешних факторов.

Прежде всего, повышению выхода пекового остатка способствует минимальное количество гетероэлементов, полное отсутствие твердых взвешенных частиц и значительная доля полициклических ароматических углеводородов в составе. Особую роль играют сера и кислород, существенно влияющие на структурные особенности и физико-химические свойства конечного продукта. Процессы окисления оказывают различное воздействие на материал: при мягком окислении происходит отщепление водорода от углеводородных молекул, тогда как жесткое окисление вызывает образование поперечных межмолекулярных связей, что приводит к утрате плавкости пека. Кроме того, при термической обработке соединения гетероэлементов могут разлагаться с выделением газообразных продуктов, что существенно снижает качественные показатели пека, особенно при его использовании в производстве волокнистых материалов.

Размер и структура молекул, виды конденсации ароматических колец, присутствие заместителей в кольцах характеризуют термические реакции, которые оказывают большое влияние на процессы карбонизации и графитизации. Алкильные

заместители, имеющие длинную протяженность, затрудняют образование гексагональной решётки, а заместители, малые по длине, способствуют упорядоченности решетки [15].

От состава тяжелых нефтяных остатков зависит качество получаемого волокна. Если сырье высокоароматичное и присутствует низкая степень конденсации, то образовавшаяся структура свободно графитизируется. Сырье, содержащее нафтенковые структуры, будет оказывать нежелательное влияние на свойства волокна.

Взаимосвязь количественных и качественных свойств нефтяного сырья напрямую формируют структуру углерода. Высокий уровень графитизации и качество углерода зависит от степени конденсирования ароматических колец и показателя алкильных заместителей в составе молекул.

Два, одновременно протекающих процесса: создание ароматических углеводородов с большим показателем конденсированности и получение из них сложной структуры, составляют процесс карбонизации. Для образования сложных структур степень конденсации не должна быть выше допустимых значений, иначе будет формироваться вязкая структура матрицы, а это оказывает непосредственное влияние на создание сложных структур. Также и ароматичность сырья должна быть выражена в допустимых значениях, хотя высокий показатель ароматичности благоприятен для образования волокна [16].

Таким образом, продукты переработки нефти и угля, ароматические углеводороды являются источниками сырья для производства мезофазных пеков. Наиболее удачным сырьем для получения высококачественного мезофазного пека являются декантойли и тяжелые смолы.

1.1.3 Строение и свойства пеков

Пек представляет собой сложную углеводородную смесь. Содержание атомов углерода идет в сторону увеличения тогда, когда прослеживается увеличение показателя конденсации атомов углерода. Одновременно увеличивается доля углеродных атомов и средняя молекулярная масса. В то же время идет замещение

круговых частей и соединений, не содержащих в составе ароматических частей на ароматические и формируется высококонденсированная структура, так как длина фрагментов, не имеющих ароматических соединений промеж циклов уменьшается.

На Рисунке 1.1 изображены части пековых молекул, при рассмотрении которых наблюдается подобные структуры, хотя использовано различное сырье. Подобие объясняется тем, что для пеков характерны сшивки, фрагменты соединений, не содержащие ароматические соединения и цепи полициклического ароматического соединения [17].

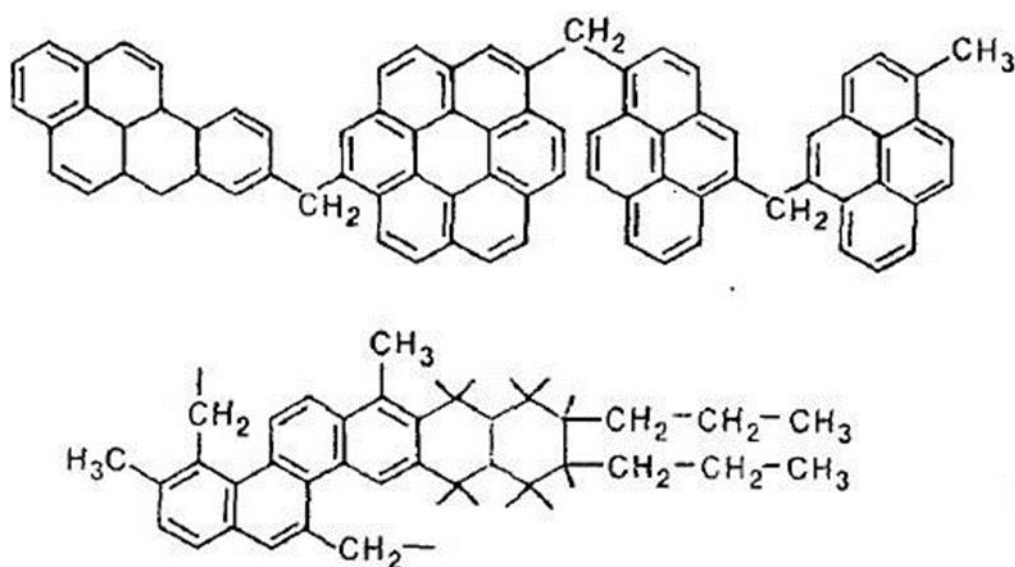


Рисунок 1.1 – Схемы строения молекул пеков, полученных из каменного угля (верхний фрагмент) и нефтяного битума (нижний фрагмент)

Термолиз сырья при производстве пека оказывает огромное влияние на взаимодействие молекул и надмолекулярных образований. Разные виды межмолекулярных связей в алифатических устройствах способствуют образованию своеобразных коллоидных структур.

Несмотря на то, что все составляющие части пека имеют одинаковое происхождение, коллоидное строение пека характеризуется просто наличием ароматических и веществ, не содержащих в своей структуре ароматических соединений.

Таким образом, наличие сложной надмолекулярной и молекулярной структур пека способствует использовать для определения свойств и строения пека множество критериев, характеристик, показателей и параметров. Среди основных показателей можно выделить температуру размягчения, способность превращения, плотность, оптическую и реологическую способности, из каких элементов состоит и другие.

Составляющая часть пека выявляется при помощи анализа на содержание углерода, водорода, а также серы, кислорода и азота. Качественным показателем пека является показатель процесса видоизменения и определяется следующей формулой:

$$N_m = C_a / (C_a + H_a), \quad (1.1)$$

где C_a – атомные доли углерода;

H_a – атомные доли водорода.

Для мезофазных пеков показатель углерода около 90%. Из Таблицы 1.3 видно, что в отличии от нефтяных пеков, показатель углерода и степень ароматизации больше в каменноугольном пеке.

Таблица 1.3 – Химическое строение пековых материалов

Материал	Условия обработки	Элементный состав, % масс					Атомное соотношение C/H	Молекулярная масса, кг/кмоль
		C	H	S	N	O		
Нефтяной асфальт	Исходный	85,5	9,5	4,4	0,6	0,0	1,36	840
	Остаток дистилляции	85,3	8,3	5,3	0,7	0,4	1,16	880
	Остаток вакуумной дистилляции	86,5	7,9	4,92	0,68	0,0	1,09	1530
Каменно-угольный пек	Исходный	91,2	4,7	0,4	1,5	2,2	0,62	340
	Продукт экстракции хлороформом	90,9	4,7	0,24	1,46	2,7	0,62	320
	Продукт термообработки совместно с тетраметилсульфитом	91,7	4,9	0,6	1,1	1,7	0,64	370
	Остаток вакуумной дистилляции	92,4	4,2	0,7	0,9	1,8	0,54	990

Для определения фракционного состава пека используют различные виды растворителей. В Таблице 1.4 приведены параметры растворимости пека для растворителей, в которых бензол, толуол относятся к растворителям ароматических углеводородов. Хинолин, пиридин относятся к гетероароматическим растворителям, а гексан, гептан относятся к не содержащим в составе ароматических соединений [18]. Но необходимо помнить, что существуют причины, влияющие на растворимость фракции, например, полярность молекул, которые находятся в самой фракции и другие.

Таблица 1.4 – Значения параметров растворимости для растворителей, применяемых при фракционировании пеков

Растворитель	Параметр растворимости, δ , $10^4, \text{Дж}^{1/2}/\text{м}^{3/2}$	Растворитель	Параметр растворимости, δ , $10^4, \text{Дж}^{1/2}/\text{м}^{3/2}$
Н-гексан	1,44	Ацетон	1,94
Н-гептан	1,49	Метиленхлорид	1,98
Четыреххлористый углерод	1,76	Сероуглерод	2,05
Толуол	1,78	Нитробензол	2,08
Бензол	1,83	Пиридин	2,12
Хлороформ	1,85		

В зависимости от концепции растворимости пеки делят на 4 фракции: γ -фракция, называются мальтены, β -фракция с названием асфальтены, α -фракция, делящаяся на α_2 -фракцию (карбены) и на α_1 -фракцию (карбоиды).

Мальтены – это растворимая в гексане или в гептане смесь нафтяных и низкомолекулярных ароматических структур с молекулярной массой до 700. Данная фракция представлена смолой и немного маслом. На Рисунке 1.2 показана схема строения основных молекулярных фрагментов смол.

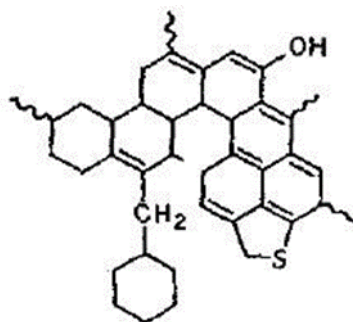


Рисунок 1.2 – Схема строения основных молекулярных фрагментов смол

Асфальтены растворимы в бензоле и толуоле, но не растворимы в алифатических углеводородах с молекулярной массой до 3000-4000. На Рисунке 1.3 показано строение основных молекулярных фрагментов асфальтенов.

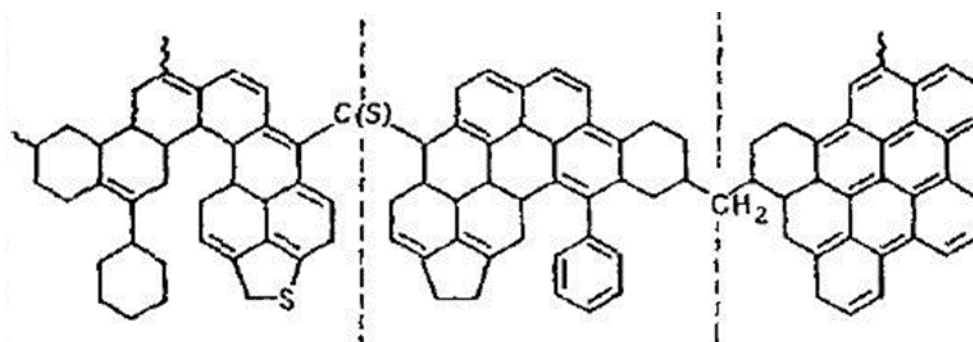


Рисунок 1.3 – Схема строения основных молекулярных фрагментов асфальтенов

Из сравнительного анализа строения молекул мальтенов и асфальтенов видно отличие только в содержании ароматических или неароматических структур. Молекулы представителей β -Фракции содержат ПЦА-структуры, которые способствуют устойчивым образованиям типа π -комплексов, но другие составляющие части пека тоже оказывают существенное влияние на размер и надежность образований.

Представители α_2 -фракции растворяются только в гетероатомных растворителях и не растворяются в алифатических и ароматических углеводородах. Представители α_1 -фракции вообще не растворяются в растворителях всех трех групп и содержат мезофазу и карбоиды, причем мезофаза имеет температуру плавления

выше, чем основная масса пека. Карбены содержат ПЦА-структуру и характеризуются высокой степенью конденсации, гораздо выше, чем у пеков β -фракции.

Количественное содержание ароматики является значительным качественным показателем пеков, определение которого происходит с помощью косвенных методов, например, по коксовому числу или обратному ему выходу летучих продуктов. Они показывают, сколько выделяется боковых парафиновых цепочек, которые отщепляются при крекинге. Данный показатель [19] определяется при более высоких температурах, чем температура эксплуатации пека, однако, он дает понимание о количественном содержании ароматических углеводородов.

1.1.4 Химизм процесса жидкофазного термоллиза

В процессе термополиконденсации, также, как в ходе термического крекинга протекает жидкофазный термоллиз, в ходе которого наблюдается повышенная скорость химической реакции по сравнению с газовым термоллизом. Последнее влечет к активизации реагирования двух молекул и увеличивается скорость таких вторичных реакций, а низкомолекулярные вещества не участвуют во вторичных реакциях и переходят в газовую фазу [20].

В жидкой фазе образуются радикалы, которые со всех сторон по периметру окружены молекулами, вследствие чего идет затруднение их передвижения и им приходится преодолевать препятствия на пути. Это ситуация называется «клеточный эффект» и сильно влияет на суммарный результат процесса [21, 22].

В процессе термоллиза углеводородного сырья наблюдаются две стадии образования продуктов уплотнения: параллельно – последовательные или просто последовательные, которые можно представить следующим образом [23, 24]:



Для каждой стадии характерно образование, как продукта уплотнения, так и образование низкомолекулярных жидких продуктов и газа.

Интенсивность крекинговых процессов существенно зависит от растворяющей способности дисперсионной среды, определяющей предельно допустимую концентрацию асфальтенов. Наблюдается следующая закономерность: в средах с преобладанием парафино-нафтеновых углеводородов асфальтены демонстрируют низкую растворимость и быстро выпадают в осадок даже при незначительных концентрациях. В противоположность этому, в растворителях на основе смолистых веществ и полициклических ароматических соединений осаждение асфальтенов происходит только при достижении критической концентрационной границы [25].

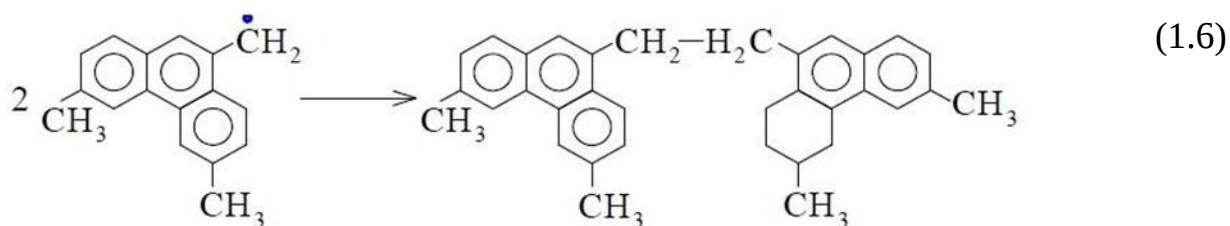
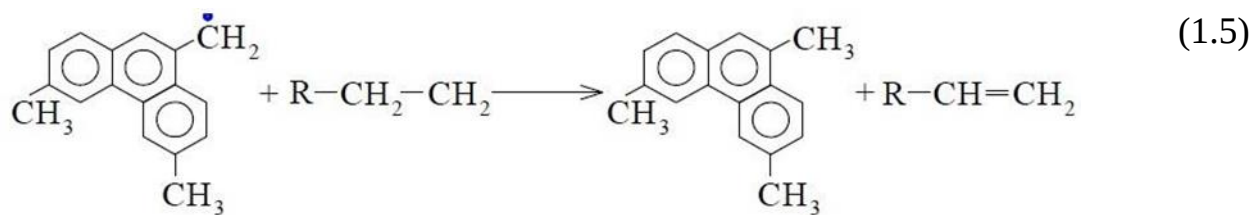
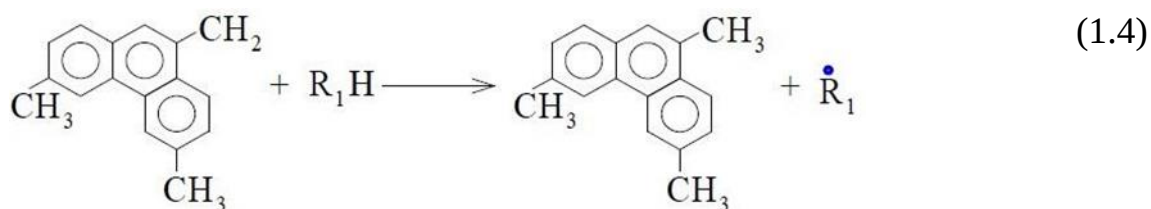
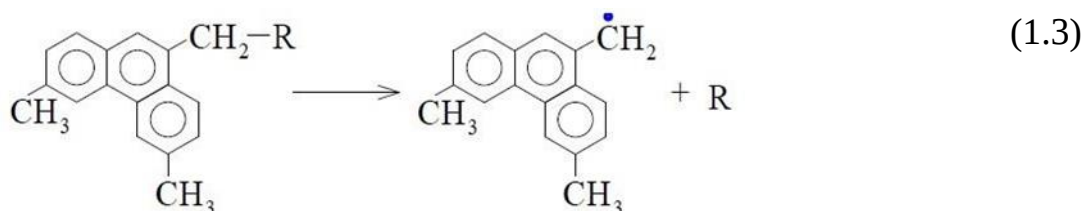
В течение жидкофазного термолиза углеводородов идут постоянные изменения растворяющих свойств и химического состава среды, так как асфальтены по молекулярной массе и растворимости являются полидисперсными, а растворитель сам включается в реакцию. По мере насыщения раствора асфальтенами происходит их последовательное выделение в следующем порядке: сначала осаждаются высокомолекулярные асфальтены с низкой растворимостью, затем – более структурированные асфальтеновые соединения, после чего формируется мезофаза и, наконец, образуется кокс [26].

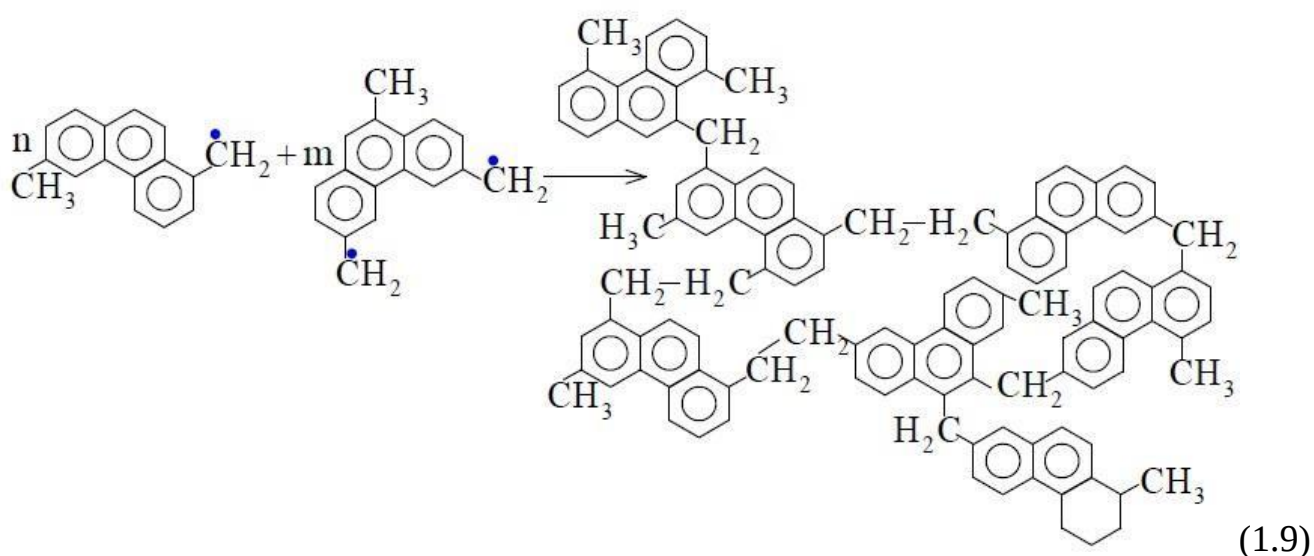
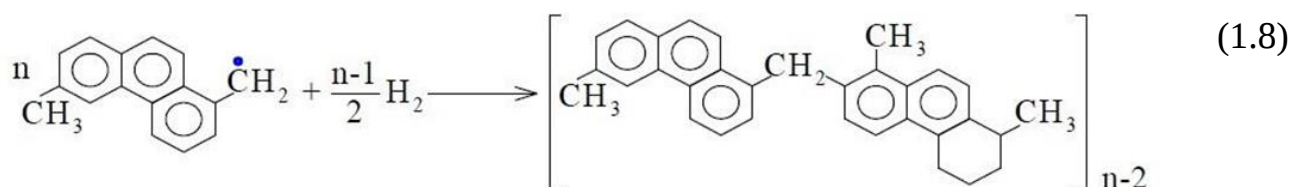
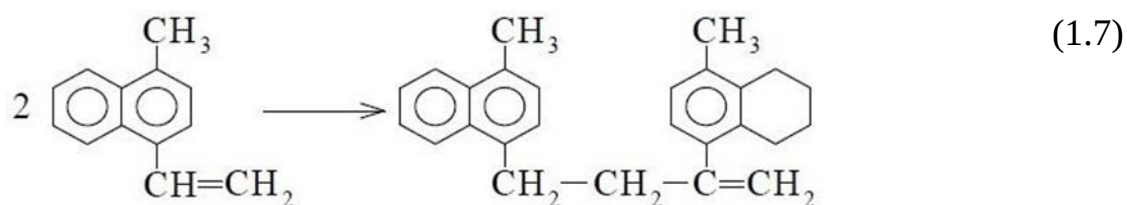
Полициклоароматические углеводородные фрагменты с парафино-нафтеновым обрамлением, присутствующие в процессе термолиза сырья вторичного происхождения, отрываются в процессе или способствуют наращиванию скелетных группировок простейших структур ПЦА, что приводит к тому, что ПЦА выделяются из общей – изотропной массы и идет формирование мезофазы [27].

Кинетика формирования мезофазы и продолжительность индукционного периода определяются двумя ключевыми факторами: химическим составом исходного сырья и условиями температурного воздействия. Экспериментальные данные показывают, что оптимальная температура для ускоренного образования мезофазы находится ниже отметки 430°C. При этом было установлено, что замещенные ароматические соединения проявляют наибольшую активность в процессе структурообразования при умеренном нагреве, тогда как их незамещенные

аналоги требуют более высоких температур для эффективного вовлечения в процесс мезофазообразования [28, 29].

В ходе жидкофазного термолиза протекают два основных типа химических превращений: процессы термического разложения (термодеструкции) и реакции термической поликонденсации [30]. Первая группа включает: реакции расщепления углеводородов (1.3), отрыв атомов водорода радикалами (1.4), рекомбинация радикалов с образованием непредельного углеводорода (1.5). Ко второй группе принадлежат следующие взаимодействия: рекомбинация радикалов (1.6), димеризация олефинов (1.7), радикальная полимеризация (1.8), образование карбоидных продуктов неупорядоченного строения из радикалов и бирадикалов (1.9).





Реакции уплотнения или поликонденсации являются экзотермическими [31-33], а реакции деструкции углеводородов или распада эндотермическими [34, 35]. В процессе термолиза можно получить продукт необходимой степени уплотнения или ароматизации, для этого достаточно глубину превращения сырья отслеживать остановкой процесса на определенной стадии.

1.1.5 Основные технологические параметры процесса

Основными технологическими параметрами процесса являются: температура, давление, время пребывания, а также коэффициент рециркуляции.

Температура проведения процесса – важнейший параметр, так как в процессе термолиза энергия активации различных реакций неодинакова. Оптимально настроенный температурный режим способствует регулировке скорости термолиза, позволяет отслеживать скорость реакций поликонденсации, следя тем самым за свойствами фаз [36]. Для получения продукта нужного качества достаточно при помощи правильно заданной температуры останавливать процесс на любой стадии термолиза. Формированию мезофазы препятствует присутствие нафтеновых и ароматических углеводородов с короткими боковыми алкильными цепочками, которые образуются, если низкая температура и как следствие этого, наблюдается низкая скорость реакции. С повышением температуры идет стремительное повышение скорости реакции. Самая приемлемая температура в диапазоне от 380 °C до 440 °C и ее выбор зависит от составляющих сырья [37].

Давление в процессе термолиза имеет значительную роль. Оно оказывает влияние на скорость реакций в газовой фазе и состав углеводородов [38]. При повышении давления увеличивается содержание нафтеновых и ароматических углеводородов и карбоидов, возрастают скорости реакций распада с образованием более легких газообразных продуктов таких как метан, этан, пропан и водород. Давление подбирается под каждое сырье индивидуальным образом и как правило находится в пределах от 0,1 до 0,5 МПа.

Время течения термолиза достигает десяти часов [39]. В результате термолиза нефтяного сырья в первое время в процессе поликонденсации и реакций распада идет образование смол, ароматических углеводородов и асфальтенов. В дальнейшем под воздействием температуры на асфальтены в растворе происходит реакция элиминирования боковых заместителей, в ходе которой повышается доля ароматического углеводорода в составе частиц асфальтенов.

Процесс разложения тяжелых нефтяных остатков под воздействием температуры лучше проводить с низким коэффициентом или без рециркуляции фракции, проходящей при температуре кипения от 270-280 °C до 320-350 °C, так как повышение коэффициента рециркуляции ведет к низкой производительности, уменьшению получения продукта и росту затрат, вследствие того, что при

рециркуляции газойлевой фракции идет рост агрегативной устойчивости, повышается ароматизированность.

1.1.6 Технологии получения пеков различного назначения из нефтяного сырья

Производство анизотропных пеков из сырья нефтяного происхождения на данный момент вызывает неподдельный интерес, в связи с этим появляются работы по проведенным исследованиям в научных публикациях. В научных разработках для производства мезофазных пеков предлагается использовать как самостоятельно такие процессы, как термополиконденсация, экстракция растворителями, гидрирование, дистилляция, термическая обработка, термический крекинг, фильтрация, осаждение, гидрогенизация, термополимеризация, так и разнообразное сочетание этих процессов.

Научные исследования в области производства углеродных волокон из мезофазных пеков начались в 1970-х годах благодаря работам японских ученых. Они впервые использовали для этих целей индивидуальные органические соединения, а впоследствии перешли на нефтяные остатки. Коммерциализацией данной технологии занялась в 1980-х годах американская компания Union Carbide Corp., разработавшая эффективный процесс получения углеродных волокон из нефтяного сырья.

Согласно патентной документации американских исследователей [40], разработан усовершенствованный метод получения мезофазных пеков путем термической обработки сырья при температурах 350-450°C. Ключевыми особенностями процесса являются: подача инертного газа в соотношении 0,16-0,22 м³ на килограмм исходного материала; интенсивное перемешивание со скоростью 300-500 оборотов в минуту. Данная технология обеспечивает достижение 100% оптической анизотропности конечного продукта после стадии охлаждения.

В научной работе [41] исследователи обосновали эффективность двухэтапного процесса термической модификации сырья, предполагающего на первом этапе нагрев материала до температурного диапазона 370-480°C при рабочем давлении 20-500 кПа, с последующим снижением температурного режима до 340-450°C на второй стадии

обработки, сопровождающимся выдержкой продукта в условиях пониженного давления. Данная методика представляет собой усовершенствованный вариант двухстадийного термического воздействия с регулируемыми параметрами давления, обеспечивающий оптимальные условия для преобразования исходного сырья.

Японскими учеными разработан метод [42] модификации мезофазных пеков, предусматривающий введение спиртовых добавок при повышенном давлении и температуре 250-300°C и выше, что способствует значительному снижению температуры размягчения материала. В ходе дальнейшей обработки с применением каталитических веществ, таких как карбонаты, едкие щелочи и другие катализаторы, осуществляется доведение продукта до требуемого уровня содержания мезофазных структур. Данная технология позволяет эффективно контролировать реологические свойства и фазовый состав конечного продукта. В другом труде данные исследователи описывают, что термическую обработку проводят при повышенном давлении с добавлением фенола при температуре в диапазоне от 250 до 300 °C и выше, а потом продукт, полученный на первом этапе, подвергают обработке, которая описана в труде [43].

Для получения добротной мезофазы необходимым условием является перемешивание, которое осуществляется продавливанием газа или механически приспособлением для перемешивания. Для получения пека, состоящего 100% из мезофазы, ученые в своей работе [44] описали, что необходимо сырье подвергать воздействию температурой 360-450 °C при повышенном давлении в токе газа, полученного при термоллизе, либо бензин, либо низкомолекулярные углеводородные газы. Получается пек, содержащий до 50% мезофазы, его подвергают барботированию с целью отделение нижнего слоя, который и будет содержать 100% мезофазы.

Советские исследователи в патенте [45] описывают, технологию термообработки нефтяного сырья путем пропускания аргона или азота, при этом поддерживая температуру 350-450 °C в интервале от получаса до 20 часов. Дополнительная термическая обработка проводится в среде O₂ при выдержке

температуры не выше воздействия на пек в инертной среде, в диапазоне 250-400 °С в интервале от получаса до 135 минут для предотвращения процесса графитизации.

Японские ученые в своем труде [46] предложили способ получения пека с более, чем 30% мезофазой. Суть способа заключается в том, что пек сначала термически обрабатывается в токе азота, а при появлении мезофазы используется кислород; термообработку осуществляют в интервале от двадцати минут до пятидесяти часов в диапазоне температуры 350-500 °С.

Авторами предложена методика производства мезофазного пека [47], основанная на последовательной термической обработке сырья. Первичная стадия проводится при давлениях 0,5-25,0 МПа и температурах 400-520°С, в результате чего образуется пековый продукт с 90%-ным содержанием ароматического водорода. Последующая вторичная обработка в инертной газовой среде при 430-550°С позволяет достичь значительного увеличения доли мезофазных структур в готовом продукте до 70-100%, что подтверждает эффективность предложенного двухступенчатого процесса.

Американские ученые в работе [48] утверждают, что существуют добавки, которые при термообработке способствуют образованию мезофазного пека, который можно использовать для изготовления углеродного волокна. Среди этих добавок могут быть следующие: оксид хрома, оксид ванадия, оксид кобальта или их органические соединения. Термическая обработка сырья при наличии перечисленных выше добавок идет в токе инертного газа при температуре более 350 °С во временном интервале от шестидесяти минут до двадцати часов.

В ходе исследований авторы [49, 50] придерживались единой методики эксперимента, изменяя лишь рабочие параметры процесса. На начальном этапе осуществлялась термическая обработка сырья по двум вариантам: первый предусматривал нагрев в диапазоне 380-460°С, второй - 360-450°С в среде инертного газа до достижения содержания мезофазы в продукте 5-80%. Последующая термообработка проводилась либо при 280-530°С (первый вариант), либо при 280-350°С или 360-390°С (второй вариант) в газовом потоке до четкого разделения анизотропной и изотропной фаз, основанного на разнице их плотностей. После

сепарации отбирали нижний слой, содержащий 90% оптически анизотропного пека. Согласно методике, описанной в научной работе [51], для выделения диспергированной изотропной фазы из анизотропной матрицы использовали экстракцию толуолом.

Известен способ получения мезофазного пека [52], где в качестве сырья используются вещества с высоким содержанием ароматических компонентов, предпочтительно нефтяной пек, имеющий температуру размягчения выше 100°C. Сырье предварительно нагревают до температуры выше температуры размягчения и смешивают с водяным паром. Реакцию проводят в длинном трубчатом реакторе в условиях интенсивного перемешивания, в турбулентном развитом режиме при температуре от 510 до 540 °C и давлении от 0,07 до 0,172 МПа. Соотношение пара к сырью от 0,2 до 1 кг/кг. Время пребывания составляет менее 10 секунд. Нагрев реактора осуществляется с помощью электрического сопротивления или индукционного нагрева. Получаемый мезофазный пек отличается высокой коксуемостью и низким содержанием веществ нерастворимых в хинолине.

В патенте [53] предлагается получать мезофазный пек в три стадии. На первой через предварительно подогретое сырье до 180 – 280 °C пропускается инертный газ в объемном соотношении 30–100 к 1 и смесь нагревается до температуры 380 – 510 °C. На второй стадии происходит полимеризация сырья при температуре 380 – 510°C и абсолютном давлении 0,1 – 0,6 МПа в течение 4-20 часов, соотношение инертного газа к сырью на второй стадии составляет (0,5-12):1. На третьей стадии пропускают инертный газ с температурой 380°C-450 °C, предпочтительно, соотношение потоков третьего инертного газа и мезофазного пека составляет (50-150):1, абсолютное давление 0,01–0,20 МПа.

Реактор второй стадии представляет собой реактор идеального вытеснения с теплоизоляцией. Реактор третьей стадии снабжен мешалкой

Мезофазный пек полученный данным способом обладает температурой размягчения 280-350°C, коксуемость более 75% масс., выход летучих менее 25% масс., а количество мезофазы от 50 до 95%.

В работе [54] предлагается для увеличивать количество зародышей и скорость роста мезофазы в изотропном пеке за счет добавления «затравочного» агента в количестве до 50% масс. на общую массу смеси. В качестве затравочного агента используется мезофазный пек с температурой размягчения не выше 400 °С с содержанием мезофазы от 0,01 до 100% об. в расчете на мезофазный пек.

В патенте [55] предлагается использование тяжелого ароматического фракции в качестве сырья. Полимеризацию при температурах 390-430° С при нормальном давлении в течение 1-10 ч с получением поликонденсационного пека. Затем происходит стадия экстракции с выделением нерастворимых в растворителе компонент. На заключительной стадии происходит полимеризация нерастворимых веществ под давлением до 3 МПа в течении 2 – 14 часов с получением высококачественного мезофазного пека.

В патенте [56] процесс получения мезофазного и/или изотропного пека осуществляется следующим образом. Ароматически богатая жидкость загружается при высокой температуре и давлении в первый термический полимеризационный реактор, где происходит испарение для удаления непрореагировавшего или частично конвертированного сырья в виде пара. В результате образуется жидкая фаза, обогащенная изотропным пеком. Изотропный пек загружается во второй термический реактор, где образуется мезофазный пек и паровая фаза. Паровые фазы с обоих этапов испарения конденсируются и объединяются для рециркуляции жидкого сырья в первый реактор. Температура на первой стадии 480 – 510 °С, давление 3,4 – 14,0 МПа, время пребывания от 2 до 3 минут. Давление второй стадии 0,3 – 0,7 МПа и время пребывания от 2 секунд до 20 минут.

В патенте [57] получают мезофазный пек с содержанием мезофазы от 0,01 до 100 % об. в расчете на общий объем пека и коксовый остаток около 25% масс. За счет термической обработки изотропного пека, в котором содержится два или более ароматических классов, связанных по меньшей мере одним метиленовым мостиком между каждым ароматическим классом, при температуре от около 300°С до около 500°С. Средневесовая молекулярная масса составляет от 300 до 2000 г/моль, температура размягчения около 100 °С или выше. Мезофаза образуется за счет

циклизации между по крайней мере двумя из двух или более ароматических классов с образованием одного или более 5-членных колец и/или 6-членных колец.

В патенте [58] предлагается получать пек по следующей технологической схеме. На первой стадии гидроочистка тяжелой нефти при температуре от 350 до 500 °С и времени реакции от 10 минут до 10 часов для получения гидрогенизированного сырья. На второй стадии мезофазная полимеризация полученного гидрогенизированного сырья для получения мезофазного пека с высоким содержанием мезогенного компонента. Процесс проводится при температуре от 370 до 500 °С в течение от 10 минут до 10 часов. На третьей стадии тонкопленочная дистилляция полученного мезофазного пека для удаления низкокипящих компонентов и концентрирование мезогенных компонентов при температуре 250 – 430 °С, давление от 0,1 до 100 кПа и времени от 5 до 60 минут. На четвертой стадии экстракция растворителем мезофазного пека, фильтрация и сушка для отделения только мезогенного компонента в мезофазном пеке. Соотношение растворитель:пек составляет от 1 к 2 до 1 к 40, время экстракции от 6 минут до 24 часов, в качестве растворителя может использоваться тетрагидрофуран. В результате получается мезофазный пек с содержанием мезофазы от 70 до 100%.

В патентной заявке [59] описывается производство нефтяного пека с использованием термической обработки. Реактор работает при температуре в диапазоне 360-460 °С при давлении от 1,5 до 1,8 МПа в течение от 15 минут до 5 часов. Требуется инертная среда или, по крайней мере, без кислорода.

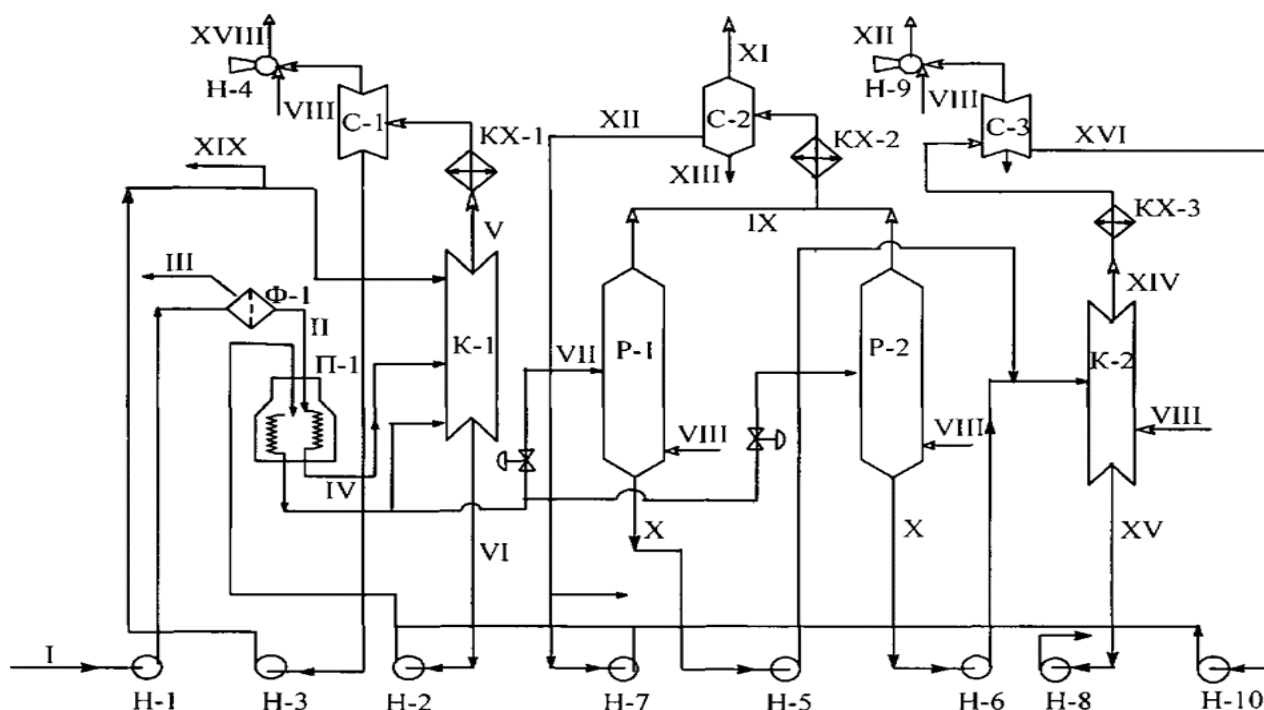
В патенте [60] особое внимание уделяется контролю связанных переменных температуры, давления и пребывания в процессе термообработки, так как это имеет решающее значение для поддержания минимальных количество нерастворимых в хинолине веществ и предотвращения образования мезофазы. В работе используются высокие диапазоны температур, которые могут быть выше 510 °С, и диапазоны давления выше 0,5 – 2,1 МПа для поддержания исходного сырья и реагентов в жидкой фазе, чтобы они двигались последовательно по всей системе термообработки. Однако, поскольку известно, что мезофаза образуется около 390 °С, в патенте предполагается соответствующее время пребывания в процессе, чтобы

минимизировать возможность образования мезофазы и, следовательно, коксования. В работах [61-64] ученые обращают внимание на то, что необходимо нерастворимые вещества в хинолине предварительно удалять при помощи центрифугирования или фильтрации для получения анизотропных пеков высшего качества.

В труде [65] для производства пека смола пиролиза предварительно подвергается воздействию ультразвуком в присутствии смеси $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$ с молекулярной массой около четырехсот и адипината полиэтиленгликоля в пропорции от 60:40 до 80:20, после в реакторе проточного типа процессу термополиконденсации, потом при температуре в интервале 300-360 °С в сепараторе при подачи водяного пара или азота со скоростью от триста семидесяти пяти до десяти тысяч литров в час проводят отгонку продуктов с малой молекулярной массой. Причем, количество поверхностно активных веществ должно быть не более от 0,001 до 0,005 массовых долей на сырье. Таким образом, получается высококачественный изотропный волокнообразующий нефтяной пек.

В работе [66] автор представляет схему получения анизотропного пека способом термополиконденсации тяжелой смолы пиролиза, представленной на Рисунке 1.4.

Из колонны К-1 не испарившуюся жидкость VI насосом Н-2 подают в пространство печи между трубами П-1 (температура на входе до 400 °С), нагревают и импульсами подают в работающий реактор перемешивания Р-1 или Р-2, который выключают, как только он заполнится на половину или на семьдесят пять процентов и затем в потоке перегретого воздуха в ходе процесса поликонденсации получают гетерофазный пек с температурой размягчения в интервале от 90 °С до 120 °С, который перегоняется при давлении в диапазоне от 0,26 до 5,20 кПа и при температуре в интервале от 300 до 350 °С для процесса отгонки летучих элементов с низкой молекулярной массой XIV в колонну К-2; а полученные элементы, имеющие способность кипеть при высоких температурах, в процессе термополиконденсации превращаются в пек XV с нужной температурой размягчения, необходимым составом и свойствами.



К-1 – ректификационная колонна, К-2 – отгонная колонна; П-1 – трубчатая печь; Р-1, Р-2 – реакторы; С-1 – С-3 – сепараторы; Ф-1 – фильтр

Потоки: I – тяжелая смола пиролиза; IX – летучие продукты;

X – гетерофазный пек; XI, XVIII – углеводородные газы; XII – дистиллят;

XIII – вода; XIV – низкомолекулярные компоненты гетерофазного пека;

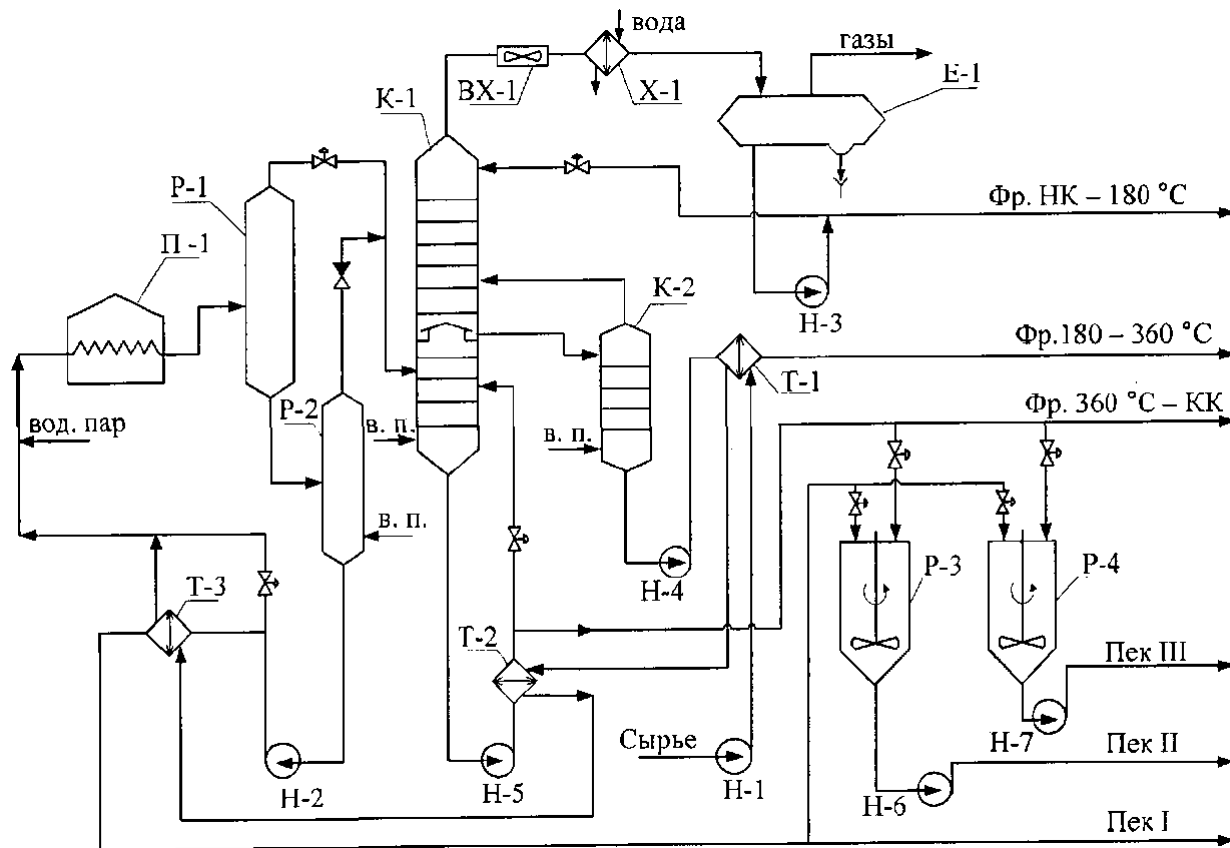
XV – анизотропный пек; XVI – дистиллят-рециркулят;

XIX – очищенная фракция ТСП н.к. – 250 °С

Рисунок 1.4 – Принципиальная схема установки получения нефтяных пеков из тяжелой смолы пиролиза

Технологическая схема промышленной установки, описанная в работе [67], посвящена получению пеков с нужными параметрами и представлена на Рисунке 1.5. Данное производство предполагает вариативность и разнообразие получаемого продукта, что поможет снизить затраты энергии. В процессе термополиконденсации, проходящей в ректорах Р-1 и Р-2, куда поочередно поступает парожидкостная смесь, идет, при заданной температуре и давлении, разделение на легкие фракции и продукты термополиконденсации, которые, поступив в колонну К-1 под воздействием разделяются на две фракции. Нефтяной пек поступает в нижнюю часть

реактора Р-2, далее частично пек идет в реакторы Р-3 и Р-4 для пластификации, а часть пека удаляется с установки.



П-1 – печь нагрева сырья; К-1 – ректификационная колонна;

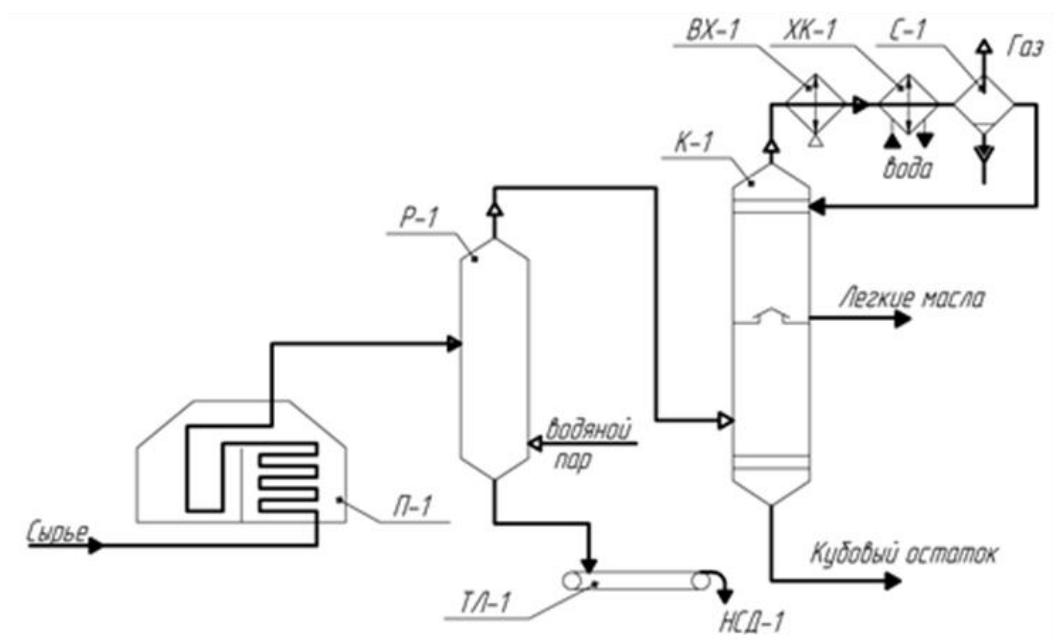
К-2 – отпарная колонна; Р-1, Р-2 – реакторы термополиконденсации;

Е-1 – газосепаратор; ВХ-1 – воздушный холодильник; Х-1 – водяной холодильник;

Т- 1 – теплообменник; Р-3,Р-4 – реакторы пластификации.

Рисунок 1.5 – Технологическая схема получения нефтяных пеков из тяжелой смолы
пиролиза термополиконденсацией с узлом пластификации

Повторяющийся процесс замедленной переработки сырья в кокс, описан в разработке организации «Kurecha chemical industry» (Япония) и носит название «Eureka» [68]. Данный процесс является промежуточным и занимает центральное положение между периодическим и постоянным, схема которого представлена на Рисунке 1.6.



П-1 – трубчатая печь; Р-1 – реактор; К-1 – ректификационная колонна;
 ТЛ-1 – ленточный транспортер; ВХ-1 – воздушный холодильник;
 ХК-1 – водяной конденсатор-холодильник; С-1 – газосепаратор

Рисунок 1.6 – Технологическая схема процесса «Eureka»

Сырье разогревается в печи с температурой в диапазоне 350-600 °С. В один из двух реакторов, которые работают поочередно, загружают разогретое сырье и добавляют часть непрореагировавшего сырья. Для качественного смешения компонентов и отслеживания степени расщепления сырья в реактор, где находятся компоненты, поступает пар, нагретый выше температуры кипения с учетом давления, который при взаимодействии с сырьем усиленно его отпаривает и в ходе химической реакции происходит постоянное образование пузырьков при незначительной температуре и скорости паров в установке.

Для предотвращения образования твердых отложений, вызванных высокотемпературной обработкой (460-470°С) на начальной стадии процесса, в реактор подают примерно 30% охлажденного сырья с температурой 300-350°С. Данная операция выполняется до введения основной реакционной массы из печи. В

последующем температурный режим поддерживается в пределах 410-430°C, что способствует оптимальному образованию и развитию мезофазных структур. В ходе процесса жидкие и газообразные компоненты направляются в ректификационную колонну, где подвергаются фракционному разделению с последующим удалением.

1.2 Области применения анизотропного пека

1.2.1 Получение углеродных волокон

Углеродные волокна являются химически чистым веществом, потому что содержат в своём составе 99,9% углерода. Они тоньше, чем человеческий волос, и имеют диаметр 6-10 мкм [69, 70].

Выделяют несколько уникальных свойств углеродных волокон: высокая прочность, малый удельный вес, низкий коэффициент термического расширения и другие. Отмечают особое свойство, используемое в композитах волокон. Это прочность и модуль упругости, которое получило название модуль Юнга. Прочность может достигать 5000 МПа и более [71].

Благодаря способности эффективно проводить электрический ток углеродные волокна применяют в производстве нагревательных элементов (их электропроводность сопоставима с нихромом). Высокая электропроводность также помогает нейтрализовать статическое электричество. Для достижения эффекта достаточно ввести в состав материала всего 0,02% углеродного волокна. Ещё одно важное свойство этих волокон – крайне низкий, практически нулевой коэффициент теплового расширения, что делает их востребованными в различных отраслях. Кроме того, путем активации углеродных волокон можно получить сорбенты с развитой активной поверхностью. Для создания каталитических систем с развитой поверхностью наносят катализаторы на волокно [72, 73].

Авиационная промышленность, ракетно-космическая отрасль, автомобилестроение, строительство и другие отрасли промышленности активно используют композитные материалы из углеродного волокна [74, 75]. Углеродные

волокна широко используют для усиления композитов на основе синтетических смол, таких как полифенолы, эпоксидные смолы, полиамиды и другие термопластичные полимеры. Реже их применяют в композитных материалах с углеродной матрицей [76-78]. Матричный материал придает композитам дополнительную прочность и жесткость, перераспределяя механические нагрузки между волокнами и обеспечивая их стабильное направленное расположение [79].

Одно из важных свойств углеродных волокон – высокая теплопроводность, которая позволяет применять их в высокотемпературной технике для тепловых экранов, а также в качестве теплоизоляционного материала. Механические параметры в отсутствие кислорода и при воздействии высоких температур (до 1600-2000 °С) остаются прежними. При нагревании в присутствии кислорода углеродные волокна окисляются. Самая высокая температура использования в воздухе является 300-350 °С. Для устранения данного недостатка на углеродное волокно наносится небольшой слой карбида. Также углеродные волокна вследствие высокой химической стойкости задействуют для изготовления защитных костюмов, а также для фильтрации агрессивных средств и очистки газов [80, 81].

Особое значение приобретает применение углеродных волокон в аэрокосмической промышленности. Ведь, именно, там необходимы прочные и легкие материалы на основе углеродного волокна, которые способствуют замене титана и алюминия. Углеродные волокна в отличие от стеклопластиков, позволяет снизить вес конструкции на 15% и вследствие этого повысить рентабельность самолетов и увеличить длительность полетов. В настоящее время разработаны самолеты, полностью сделанные из углепластика [82-84].

В зависимости от исходного сырья углеродные волокна делятся на ПАН-углеродные, пековые углеродные волокна, вискозные волокна.

В промышленности доминируют углеродные волокна ПАН-типа. Ключевыми критериями их классификации служат прочность и модуль упругости: различают высокопрочные варианты (200-300 ГПа) и высокомодульные аналоги (свыше 400 ГПа). Особо стоят сверхвысокомодульные волокна высшего качества, которые, как и другие виды, производят из полиакрилонитрильных полимеров [85-87].

Применение пековых углеродных волокон в качестве сырья на современном этапе растет и составляет около 30%. Использование вискозных волокон очень мало, примерно 5% [88, 89].

Углекомпозитные материалы, которые делаются на основе углеволокна, используются в России во многих отраслях промышленности. Но отрасль по производству углеродного волокна начала развиваться совсем недавно, чуть более 10 лет. В основном производство углекомпозитов идет по заказу военных учреждений. Основными заказчиками являются: Минобороны, «Росатом», «Роскосмос», «Ростехнологии». Однако на долю российских производителей приходится лишь 1% из всего мирового рынка углекомпозитов в 35-40 млрд долларов [90, 91].

В годы СССР в военной авиации, космонавтике проблему использования углеродных волокон решали благодаря ввозу из-за границы и путем отечественного производства. Производства, которые существовали в годы СССР на Украине в г. Бровары, в г. Санкт-Петербурге, в Запорожье, в г. Шуя, не работают. Российское производство углеродных волокон из пеков не развивалось, было приостановлено, а затем полностью прекратилось, так как углеродное волокно покупалось за границей [92].

Индустрия по производству углеродного волокна пока еще не восстановилась. Однако, ведется работа в данном направлении. Компания UMATEX является лидером в производстве углеродного волокна в России и единственной компанией в стране, образовавшей полную цепочку производства композитов на его основе, которая должна обеспечить полностью потребности отечественного рынка [93, 94].

Углеродные волокна, произведенные из ПАН-прекурсора, не всегда подходят для использования в высокотехнологичных сферах промышленности из-за их сравнительно низкой теплопроводности и недостаточного модуля Юнга. В таких случаях более востребованными становятся углеродные волокна, созданные на основе нефтяных пеков – доступного и экономически выгодного сырья. Ведущими производителями углеродных волокон данного типа являются США и Япония. На первом месте Японская компания Kureha, которая производит 65% объемов мирового

рынка (1450 тонн в год), на втором американская компания Cytec, производящая углеродного волокна на основе нефтяных пеков 18% (около 400 тонн в год) [95, 96].

Производство углеродных волокон на основе пека в промышленных масштабах в России отсутствуют. Хотя, в России есть нефтехимические заводы, которые обладают большими ресурсами дешевого сырья для производства изотропных и мезофазных пеков. Также, начиная с 70 годов XX в. велись исследовательские работы по данному направлению, в которых принимали участие ведущие технические высшие учебные заведения, научно-исследовательские институты и промышленные предприятия. В результате на базе Уфимского завода Миннефтехимпрома была разработана пилотная установка по получению нефтяного пека с производительностью около 45 тыс. тонн в год. В течении трёх лет, начиная с 1990 года, на данной установке были проведены испытания по получению мезофазного пека из тяжелой смолы пиролиза, проанализированы вопросы автоматизации производства, были собраны научные материалы для запуска производства по получению изотропных и нефтяных пеков до 1500 тонн в год. Но в связи с отсутствием финансирования работы были остановлены.

1.2.2 Получение игольчатого кокса

Анизотропный пек может использоваться в качестве сырья для получения игольчатого кокса, который применяется для получения графитовых электродов сверхвысокой мощности (УНР) [97-99].

Игольчатый кокс – это углеродистый материал с определенной анизотропной структурой. Ему соответствует такое название, потому что при его измельчении, частицы кокса имеют форму игл, так как обладают кристаллической структурой. Исторически игольчатый кокс использовался в производстве графитовых электродов, используемых в сталелитейной промышленности в электродуговых печах. Однако в последнее время его используют для производства синтетического графита для анодного материала литий-ионных аккумуляторов в электромобилях. Игольчатый кокс также используется для производства электродов для конденсаторов с двойным

электрическим слоем в качестве вспомогательного источника питания в электромобилях. В зависимости от свойств игольчатый кокс подразделяется на различные сорта: обычный, премиум и супер или ультрапремиум [100-102].

В отличие от кокса топливного или анодного сорта, игольчатый кокс имеет анизотропную структуру – это означает, что свойства образца, взятого в одном направлении, отличаются от свойств образца, взятого перпендикулярно ему. Анизотропная кристаллическая структура игольчатого кокса придает более низкое электрическое сопротивление и более низкий коэффициент теплового расширения (КТР) по сравнению с обычными коксами. Помимо КТР, к другим важным свойствам графитовых электродов относятся: электрическое сопротивление, содержание серы и содержание азота, степень анизотропии и плотность кокса [103, 104].

По сравнению с топливными или анодными видами кокса, рыночная цена на игольчатый кокс высшего качества в среднем в 10-20 раз выше, а ввиду растущего спроса на производство литий-ионных аккумуляторов его цена превышает цену обычного кокса в 40 раз. Разница между игольчатым и другими видами кокса заключается в строгих требованиях к качеству, необходимых для производства электродов, так как лишь небольшое количество получаемого игольчатого кокса соответствует требованиям по свойствам для сорта ультра-премиум [105, 106].

В России промышленное производства игольчатого кокса отсутствует. Основными производителями игольчатого кокса из нефтяного сырья являются компании таких стран, как Китай, Япония, США. Среди которых можно выделить: Baosteel, Conoco Phillips Limited, GrafTech International, Nippon Steel Chemical & Material Co.Ltd и Sumitomo Corporation [107, 108].

1.3 Структура и свойства мезофазы

1.3.1 Общее понятие мезофазы

Промежуточное состояние вещества, в которое оно переходит под воздействием определенной температуры, давления, степени концентрации и в котором, в одно и тоже время проявляет черты кристалла и жидкости называется мезофазой или жидким кристаллом [109]. Такое состояние принято называть жидкокристаллическое или мезоморфное.

В жидких кристаллах наблюдаются свойства жидкости: текучесть, вязкость, поверхностное натяжение, отсутствие собственной формы. Жидкие кристаллы принимают форму сосуда, в котором находятся, могут иметь различную вязкость, на которую влияет вид кристалла. Одновременно в жидких кристаллах прослеживается анизотропия: физически свойства зависят от направления, которое выбрано; виден порядок при расположении молекул, но не совсем обычный, который характерен для обыкновенных кристаллов. [110]. Частицы жидкокристаллических соединений имеют название мезогенов.

На Рисунке 1.7 приведены примеры стержнеобразных мезогенов – каламитиков, а также химические формулы дискообразных (дискотики) и планкообразных мезогенов (санидики) [111].

Удлиненные хиральные молекулы с $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_4$ и на конце и имеющие относительно большую массу образуют жидкие кристаллы и могут включать бензольное кольцо. Двойная связь между молекулами углерода наблюдается в группах жидкокристаллических кристаллов с линейно-вытянутым строением, которая не допускает вращение и создает жесткость молекулы по отношению к ее длинной оси. Длинные оси строятся параллельно под влиянием сил взаимодействия между молекулами в связи с присутствием в жидких кристаллах объединений с высокими дипольными свойствами [112].

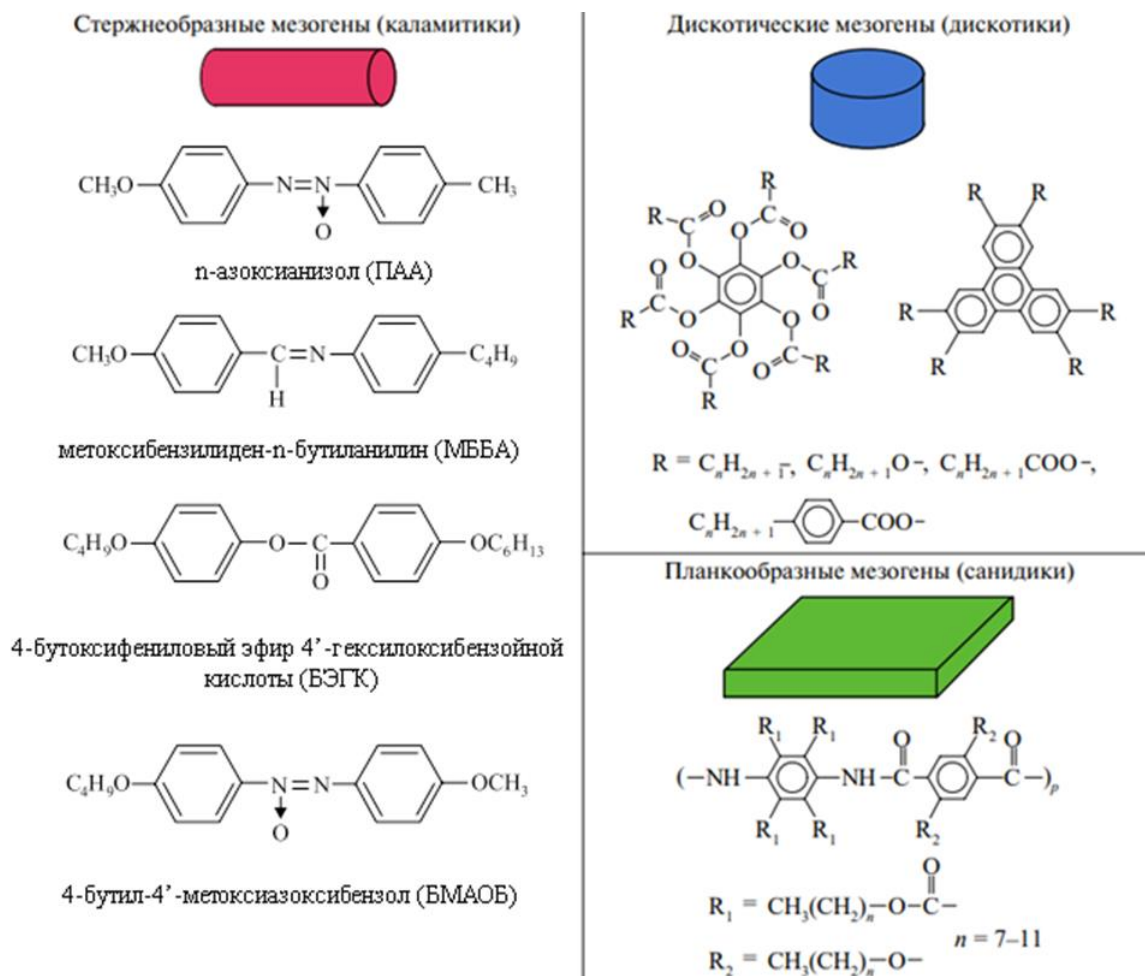


Рисунок 1.7 – Виды мезогенов и их структурные единицы

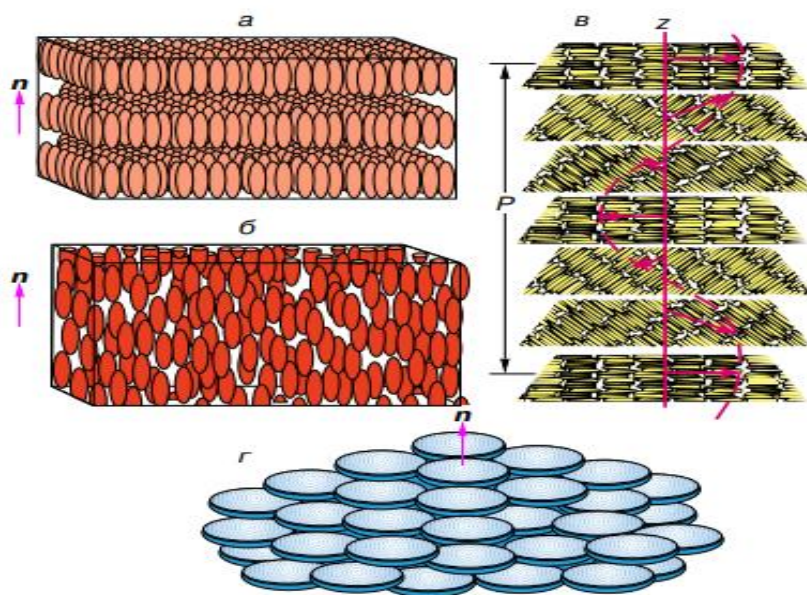
Классификация жидких кристаллов основывается на условиях перехода вещества в мезоморфное состояние, где ключевыми параметрами выступают температурный режим, концентрация растворителя и фазовое соотношение компонентов. В соответствии с этими критериями различают три основных типа жидкокристаллических систем: термотропные, лиотропные и металлтропные. Термотропные жидкие кристаллы характеризуются температурозависимым фазовым переходом, тогда как для лиотропных систем критическими факторами являются одновременно температура и концентрация растворителя. Наиболее сложное поведение демонстрируют металлтропные жидкие кристаллы, чьи фазовые переходы определяются совокупным действием трех параметров - температуры,

концентрации растворителя и соотношения органической/неорганической фаз, составляющих их структуру.

В свою очередь термотропные жидкокристаллические кристаллы делятся на три группы: нематики смектики, холестерики [113].

На Рисунке 1.8 показаны схемы расположения стержне- и дискообразных молекул в трех перечисленных структурных модификациях жидких кристаллов.

В нематическом типе жидких кристаллов наблюдается беспорядочное размещение центров тяжести молекул; каламитики и дискотики представлены в виде одномерного ориентационного порядка.



а – смектичная фаза; б – нематическая; в – холестерическая; г – дискотическая;

n – директор

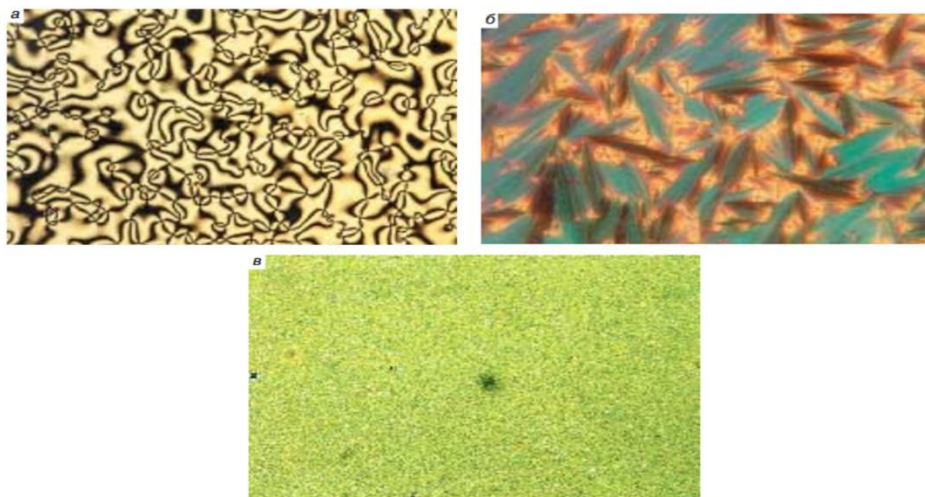
Рисунок 1.8 – Схемы расположения стержне- и дискообразных молекул

В смектическом типе жидких кристаллов центры тяжести молекул подвижны в двух измерениях и расположены в слоях. Выделяют ортогональные смектики, в которых длинные оси в слоях располагаются перпендикулярно плоскости слоя, и наклонные смектики, с расположением длинных осей молекул под углом. Вектор n называется директором, он показывает основную ориентацию осей молекул. Из трех

групп термотропных жидкокристаллических кристаллов смектики больше всего приближены к настоящим кристаллам.

В холестерическом типе жидких кристаллов молекулы в слоях содержат асимметричный атом углерода, причем от слоя к слою молекулы поворачиваются под углом, и получается спиральная структура. В отличие от нематиков холестерики содержат зеркально не симметричные молекулы, поэтому называются хиральными. Название холестерики получили в связи с тем, что данная мезофаза была замечена при производстве холестерина [114].

Для определения типа мезофазы необходимо детальное изучение макроскопической структуры жидких кристаллов, которое проводят с помощью специального оборудования и оптического поляризационного микроскопа. Каждый тип формирует свою четкую текстуру, которая получила название шлирен-текстура, веерная текстура и конфокальная текстура. Шлирен-текстура (Рисунок 1.9, а), содержит множество тонких нитей и точек с черными «хвостами».



а – шлирен текстура, б – веерная текстура, в – конфокальная текстура

Рисунок 1.9 – Типичные текстуры жидких кристаллов

Шлирен-текстура характерна для нематических жидких кристаллов. Так как смектики (Рисунок 1.9, б) больше всего приближены к настоящим кристаллам, то и структура смектиков и кристаллов похожа, а смектики имеют так называемую веерную текстуру.

Конфокальные домены – сложные одиночные или связанные образования, представляют текстуру холестериков, которая называется конфокальная (Рисунок 1.9, в).

1.3.2 Мезофаза в нефтяных пеках

В шестидесятых годах прошлого века ученые Брукс и Тейлор в каменноугольном пеке обнаружили мезофазу, описав, что инновационное вещество является нематическим жидким кристаллом, которое содержит ароматические молекулы, представляющие цепочки, состоящие из малого числа однотипных частей, где наблюдается параллельность друг другу ароматических плоскостей [115].

Первый химический анализ был проведен для мезофазных сфер, полученных как нерастворимая часть в органическом соединении гетероциклического ряда при извлечении вещества карбонизованного пека. Сферы, которые были получены, практически не плавилась. Раствор вещества, который остался после экстракции подвергли гидрогенизации или в молекулу вводили алкильный заместитель, для придания свойств растворимости в органических веществах для изучения структуры, которая на основе исследования была представлена Мошидой. И получила название «Spider Wedge» Рисунок 1.10 [116].

Анализируя данную модель, можно наблюдать в структуре пека ароматические кольца диаметром 0,6-1,5 нм. Связь ароматических звеньев осуществляется фенил-фенильными или метиленовыми мостиками. Масса молекулы варьируется в интервале от четырехсот до четырех тысяч, и в составе присутствуют алкильные и нафтеновые группы, которые позволяют пеку стать плавким и растворимым. Упорядоченная упаковка молекул разных размеров содержит π - π взаимодействие и это обеспечивает пеку жидкокристаллические свойства. Однако плавкость и текучесть для всей массы обеспечивают мелкие молекулы [117].

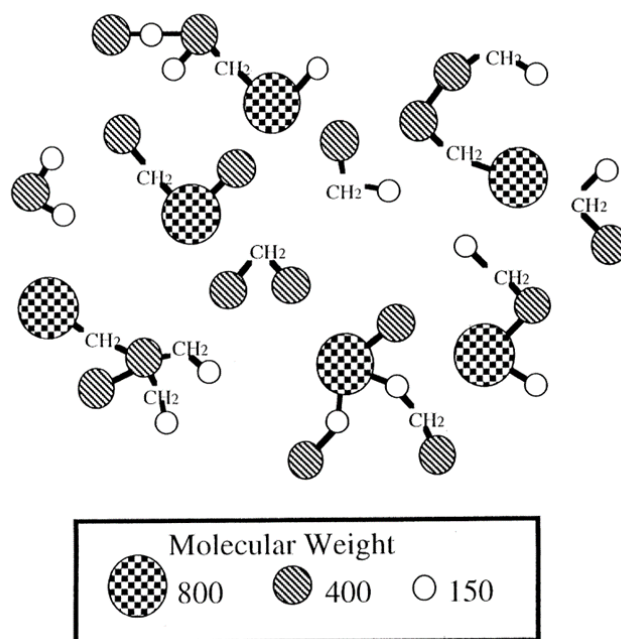


Рисунок 1.10 – Модель «Spider Wedge»

Для определения строения молекул мезофазы в пеках применяют метод ядерного магнитного резонанса. В работе ученых [118] определялись ароматические атомы углерода, которые реагируют на направление внешнего магнитного поля, описывались некоторые параметры ароматических и нафтяных колец, дана характеристика алкильных цепей, но проанализировать молекулярно-массовое распределение не получилось.

Метод ядерного магнитного резонанса в совокупности с методом масс-спектропии, при делении пека экстракционным методом на мелкие составляющие, помог охарактеризовать предполагаемую молекулярную структуру пека, показанной на Рисунке 1.11.

Молекулы жидкокристаллических ароматических соединений образуют кластеры в нефтяных пеках, включающие большее количество водорода (в сравнении с графитоподобными веществами), которое осуществляет смещение и способствует пека обладать текучестью.

Важным элементом характеристики кластера нефтяного пека является общая высота кластера, которая варьируется в интервале от двух до шести нанометров, что

приблизительно равно количеству слоев молекул жидкокристаллических соединений в одной пачке 6-18 штук [119]. Далее проходит процесс образования микродоменов и доменов из кластеров молекул жидкокристаллических соединений. Мезофаза в установленном интервале температур обеспечивает пеку свойства жидкого кристалла.

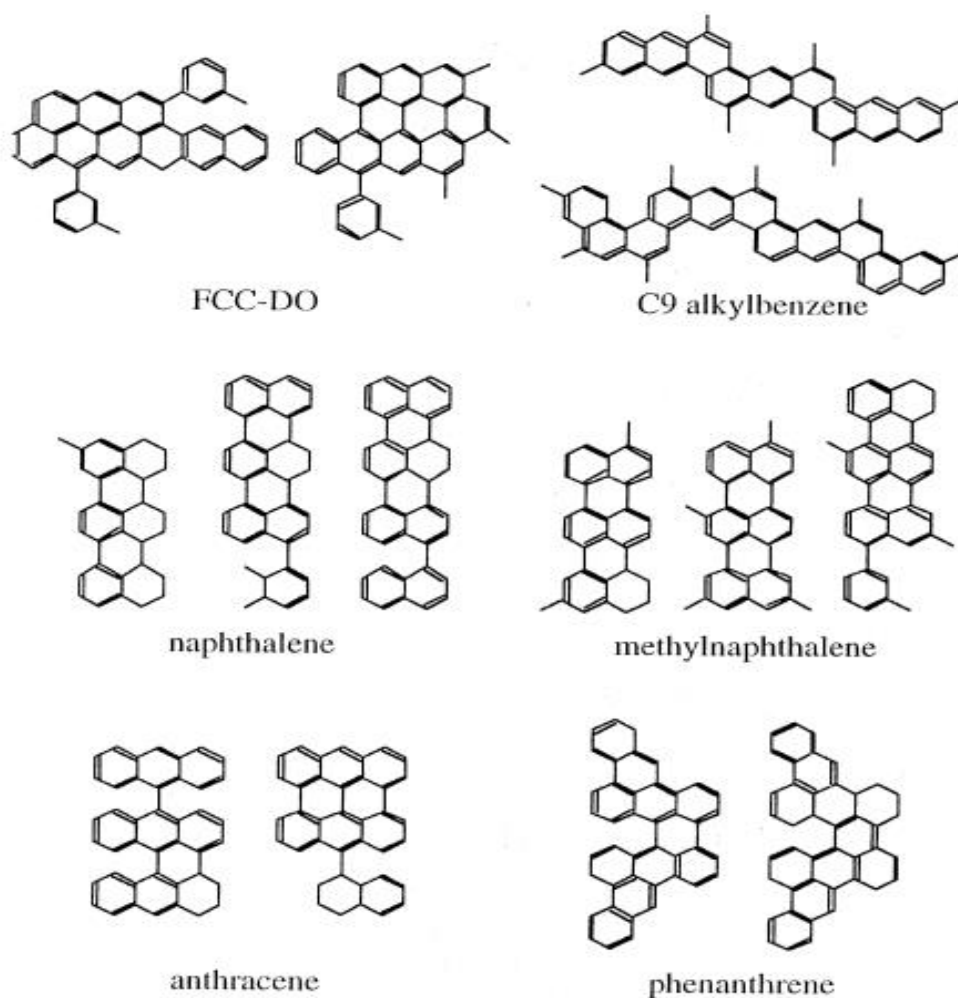


Рисунок 1.11 – Типичные мезогенные единицы в различных мезофазных пекях

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

1. В качестве сырья для производства мезофазных пеков рекомендуется использовать высокоароматические продукты переработки нефти и угля. Наилучшим сырьем для получения высококачественного мезофазного пека из углеводородов нефти являются тяжелый газойль каталитического крекинга и тяжелая смола пиролиза, что связано с низким содержанием в их составе алифатических углеводородов и гетероатомных соединений.

2. При проведении процесса термолиза к основным факторам, влияющим на выход мезофазы, относят:

- в зависимости от вида сырья этот процесс происходит при температуре от 390 до 520 °С, так как образование мезофазы происходит за счет поликонденсации ароматических углеводородов;

- глубину превращения сырья и так как в условиях процесса протекают как экзотермические реакции поликонденсации, так и эндотермические реакции распада углеводородов важно контролировать, чтобы не допустить переход пека в кокс.

3. Производство как высококачественных продуктов, таких как углеродные волокна и игольчатый кокс, так и сырья – мезофазных нефтяных пеков в Российской Федерации не освоено.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Выбор объекта исследования

В качестве объекта исследования, т.е. сырья для получения нефтяных мезофазных пеков были выбраны побочные продукты нефтепереработки и нефтехимии промышленности, а именно: тяжелая смола пиролиза и тяжелый газойль каталитического крекинга установок «Газпром нефтехим Салават» и «Башнефть-Уфанефтехим». Данные фракции содержат высокое количество ароматических углеводородов: легких или моноциклических до 2% масс.; средних или бициклических до 7% масс.; тяжелых или полициклических до 60% масс. Которые обладают склонностью к образованию мезофазы в условиях процесса термолиза.

2.1.1 Стандартные методы исследования сырья и пеков

Физико-химические свойства ТСП, ТГКК и полученных нефтяных пеков определяли стандартными методами в соответствии с требованиями ГОСТ. В Таблице 2.1 приведен перечень методов анализов.

Таблица 2.1 – Перечень методов анализов сырья и продуктов

№	Наименование показателя	ГОСТ
1	2	3
1	Плотность при 20 °С, кг/м ³	ГОСТ 33364-2015 [120]
2	Массовая доля серы, % масс.	ГОСТ 1437-75 [121]
3	Температура начала кипения, °С	ГОСТ 10120-71 [122]
4	Коксуемость, % масс	ГОСТ 19932-99 [123]
5	Вязкость кинематическая при температуре 50 °С, сСт	ГОСТ 33-2016 [124]
6	Выход летучих веществ, % масс.	ГОСТ 9951-2023 [125]
7	Температура размягчения, °С	ГОСТ 9950-2020 [126]

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3
8	Спекающая способность по Рога	ГОСТ 9318-91 [127]
9	Индекс свободного вспучивания	ГОСТ Р 59250-2020 [128]

2.1.2 Физико-химические характеристики сырья

Основные физико-химические свойства ТСП и ТГКК приведены в Таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Физико-химические характеристики сырья

Показатель	ГПНС ТСП	ТГКК Уфанефтехим	
		Проба 1	Проба 2
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1075	1076	1061
Массовая доля серы, %	0,11	0,57	0,54
Температура начала кипения, °С	270	295	287
Коксуемость, % масс.	4,72	9,16	1,71
Вязкость кинематическая при температуре 50 °С, сСт,	20,31	120,01	25,83

Свойства представленных образцов сырья соответствуют средним показателям качества данных продуктов переработки углеводородного сырья. Из таблицы видно, что все образцы обладают примерно одинаковой плотностью. ТСП обладает наименьшим содержанием серы. Среди ТГКК выделяется образец – первой пробы с установки «Уфанефтехим», который обладает большими значениями вязкости и коксуемости.

В Таблице 2.3 представлен групповой углеводородный состав сырья. Содержание всех классов ароматических углеводородов примерно одинаковое. Однако ТГКК содержит в разы больше парафинонафтовых углеводородов, а ТСП отличается большим содержанием смол и асфальтенов.

Таблица 2.3 – Групповой углеводородный состав сырья

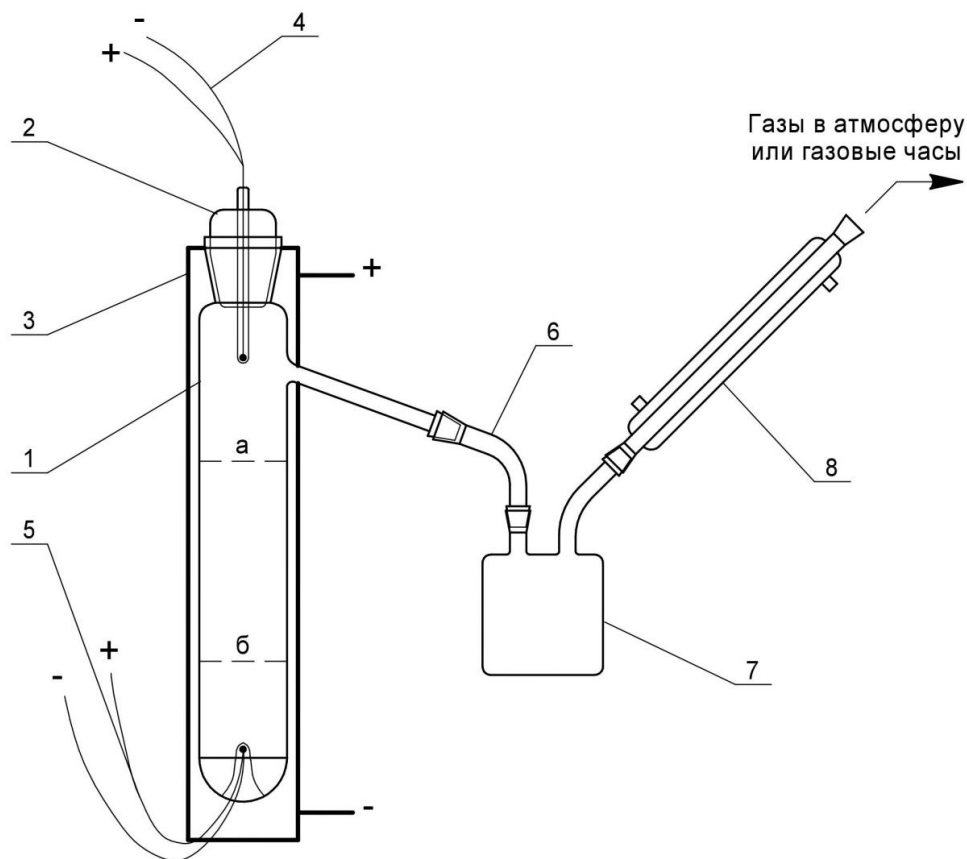
Групповой углеводородный состав, % масс.	ГПНС	ТГКК Уфанефтехим	
	ТСП	Проба 1	Проба 2
Парафинонафтеновые углеводороды	5,0	25,4	36,4
Ароматические углеводороды:			
- легкие	1,3	2,0	7,2
-средние	6,7	4,0	10,4
-тяжелые	57,0	57,2	35,2
Смолы:			
- бензольные	7,4	2,2	2,1
- спиртобензольные	10,3	6,7	6,2
Асфальтены	12,3	2,5	2,5

2.2 Методика проведения процесса термоллиза на лабораторной установке

2.2.1 Лабораторная установка для получения нефтяных пеков

Исследование процесса термоллиза проводили на лабораторной установке, представленной на Рисунке 2.1. Она включает в себя боросиликатный стеклянный реактор 1, который закрывается крышкой 2, и размещается внутри нагревательного элемента 3. Выбор материала реактора связан с его повышенной химической и термической стойкостью, из-за чего он лучше противостоит тепловому расширению и тепловому удару. Нагревательный элемент представляет собой металлический кожух высотой 350 мм и диаметром 45 мм. Для отвода газообразных продуктов реакции реактор оснащен отводной трубкой. Также в реакторе и крышке имеются карманы для термодатчиков 4 и 5, с помощью которых осуществляется контроль и регулирование температурного режима процесса. Дистиллятные продукты поступают в приемник 7, к которому подключен водяной холодильник, для конденсации паров. Жидкий продукт остается в приемнике, а несконденсированный продукт улавливается газовыми часами. Установка снабжена понижающим

трансформатором, в результате работы которого вырабатывается ток высокой силы около 40 – 50 А, с помощью которого происходит обогрев реактора. На Рисунке 2.1 также показаны уровни продукта до и после эксперимента.



1 – реактор; 2 – крышка реактора с карманом для термопары; 3 – нагревательный элемент; 4, 5 – термопары; 6 – аллонж; 7 – приемник дистиллята; 8 – холодильник
а – уровень продукт до начала опыта; б – уровень продукта после опыта

Рисунок 2.1 – Схема лабораторной установки для получения пеков

К достоинствам установки относятся: высокая скорость достижения требуемой температуры проведения процесса, точность ее поддержания, равномерность прогрева реакционной массы, а также низкая инерционность системы.

2.2.2 Ход проведения лабораторного эксперимента

В стеклянный реактор объемом 250 мл загружается сырье порядка 120 г. После чего собирается установка согласно схеме. Электрические приборы подключаются к сети. Подается напряжение на понижающий трансформатор, за счет которого происходит нагрев системы. Выход на режим осуществляется согласно Рисункам 2.2 и 2.3. Термолиз ТГКК проводится при температуре 430 °С, а ТСП при температурах 380, 390 и 400 °С.

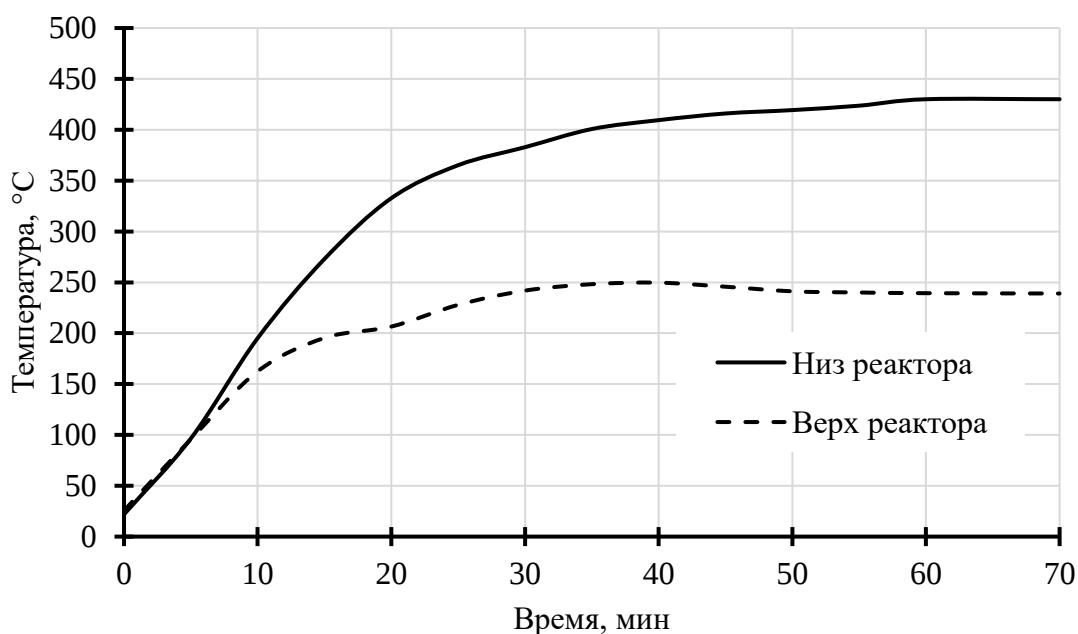


Рисунок 2.2 – Кривая набора температуры в реакторе при термолизе ТГКК

На этапе нагрева сырья важно аккуратно проводить процесс, для предотвращения резкого вскипания сырья и его переброса из реактора в приемник. При достижении рабочей температуры проводится изотермическая выдержка, при этом постоянно контролируется и регулируется температура в реакторе. По истечению времени процесса отключается обогрев реактора и происходит выгрузка пека. После охлаждения системы замеряется количество образовавшего дистиллята и газов. После чего составляется материальный баланс процесса, и проводятся анализы полученных продуктов.

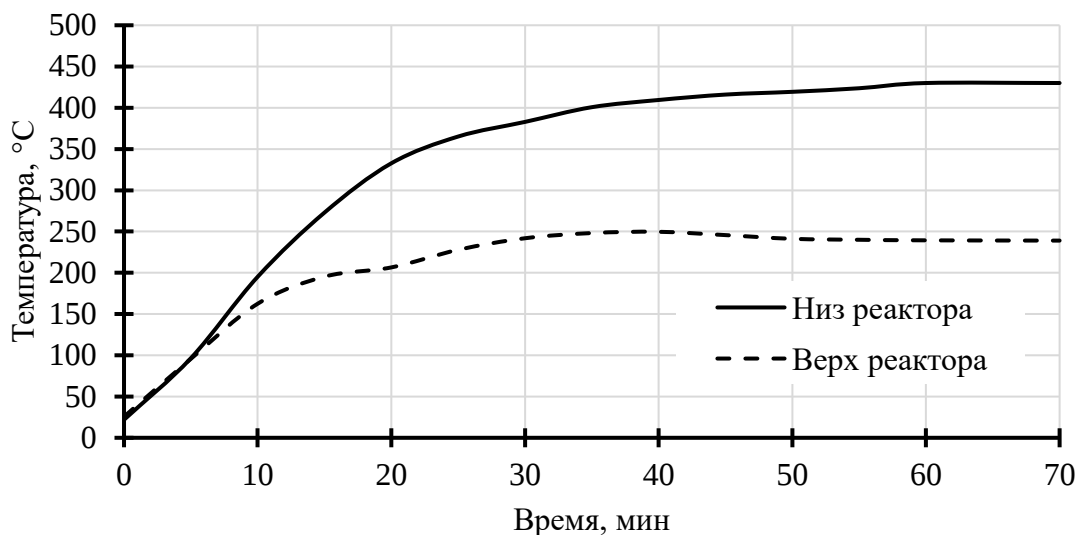


Рисунок 2.3 – Кривая набора температуры в реакторе при термолизе ТСП

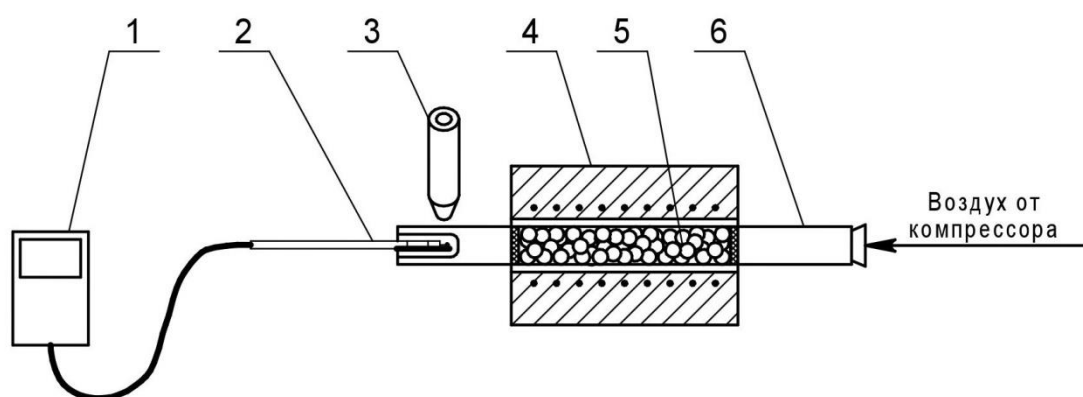
2.3 Методика определения температуры размягчения пеков капиллярным методом

Стандартному методу определения температуры размягчения пеков присущи следующие недостатки: длительность процедуры, низкая воспроизводимость, а также ограниченный диапазон температур применения. Поэтому нами в работе предложена методика определения температуры размягчения капиллярным методом [129, 130].

Методика заключается в следующем. Для отбора пробы пека на анализ производится измельчение исходного кускового пека до размера частиц менее 1 мм. С целью усреднения пробы производится перемешивание в течение 20 минут. После чего производится сокращение пробы путем уменьшения ее массы. Уже усредненная проба измельчается до частиц размером не более 0,1 мм. На анализ из полученного порошка отбирается образец пека, который размещается в капилляре.

Стеклянный капилляр – тонкая стеклянная трубка с диаметром 1 мм и длиной 30 мм, которая запаена с одной стороны. Капилляр заполняется навеской пека на треть со стороны запаянного конца. После чего он размещается на конце термопары, на горячем спае термопары. Термопара в свою очередь зафиксирована на штативе. Данная конструкция размещается в потоке горячего воздуха, нагревающегося в печи.

На Рисунке 2.4 представлена схема установки для определения температуры размягчения капиллярным методом. Она состоит из компрессора, который предназначен для создания потока воздуха, нагревательного элемента – печь 4, в которой размещает кварцевая трубка 6. Для равномерного распределения потока воздуха в трубку засыпаются керамические шарики 5. Для регистрации температуры размягчения установка оснащена прибором для измерения температуры 1 и оптическим микроскопом 3 с увеличением $\times 25$.



1 – измеритель температуры; 2 – термопара с закрепленным капилляром;
3 – оптический микроскоп; 4 – электрическая печь; 5 – насадка из керамических шариков; 6 – кварцевая трубка

Рисунок 2.4 – Схема установки для определения температуры размягчения пексов капиллярным методом

Порядок проведения анализа:

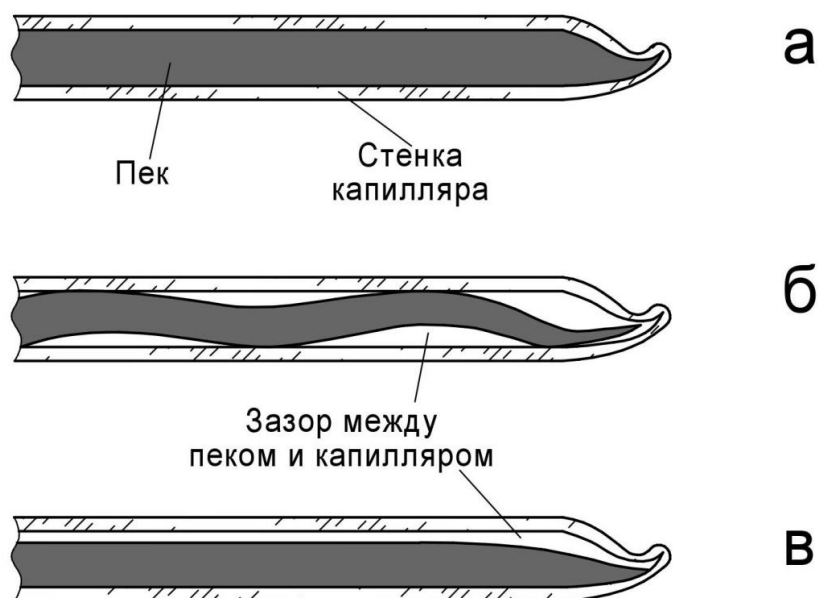
- производится подготовка и отбор пробы;
- с помощью компрессора создается поток воздуха с расходом примерно 30-50 л/мин;
- производится нагрев печи, степень которого регулируется с помощью ЛАТРа. В результате передачи тепловой энергии от нагревательного элемента происходит разогрев керамических шариков, тепло от которых передается проходящему потоку воздуха от компрессора. Воздух с повышенной температурой

выходит из кварцевой трубки и омывает размещенный на выходе капилляр с термопарой;

– напряжение, подаваемое на печь, регулируется таким образом, чтобы скорость возрастания температуры капилляра была в пределах от 5 до 10 град./мин для первого опыта. Для параллельного опыта с целью уточнения результата вблизи температуры размягчения скорость набора температуры снижается и составляет от 1 до 3 град./мин;

– в течение всего опыта образец пека в капилляре отслеживается через микроскоп и в момент деформации образца регистрируется температура размягчения.

В ходе выполнения опыта в микроскоп наблюдается следующее. В начальный момент времени пек полностью занимает весь объем капилляра (Рисунок 2.5 а). При достижении температуры размягчения происходит уменьшение объема образца, в результате чего образуются пустоты между пеком и стенкой капилляра. Характерные варианты изменения формы пекон образцов представлены на Рисунке 2.5 б и в.



а – капилляр с исходным пеком;

б, в – капилляры с пеком в момент плавления

Рисунок 2.5 – Изображение образца пека, наблюдаемого в оптический микроскоп

В качестве окончательного результата температуры размягчения принимается средняя температура трех параллельных опытов. Предложенная методика определения позволяет быстрее определять температуру размягчения, по сравнению с методом КиШ. Также ввиду малых размеров капилляра, и его совместного монтажа с термопарой обеспечиваются требуемая однородность нагрева и точность измеряемой температуры. С использованием предложенной методики можно определять температуру размягчения до 350 °С.

2.4 Методика определения содержания мезофазы

Для определения содержания мезофазы в данной работе используется методика, основанная на способе представленным в работе [131].

2.4.1 Подготовка образца к анализу

Образец пека усредняют путем измельчения и перемешивания. Отобранная навеска пека переплавляется в тигле № 3 (низкий) по ГОСТ 9147-80 [132] с закрытой крышкой при температуре на 30 °С выше температуры размягчения. Для предотвращения окисления образца переплавка проводится в инертной атмосфере.

После остывания пек вынимается из тигля и вертикально раскалывается на две части. Полученным сколом образец помещается в специальную цилиндрическую форму со следующими размерами: диаметр около 25 мм; высота 10 мм. Затем при помощи шприца происходит заливка образца эпоксидной смолой, которая предварительно смешивается с отвердителем в массовом соотношении 2:1. В соответствии с инструкцией образец остается затвердевать в течение 24 часов. В результате получается образец следующего вида (Рисунок 2.6).



Рисунок 2.6 – Образец пека в эпоксидной смоле

В случае, неплавких образцов, как правило полукоксов, для анализа от исходного пека с разных мест откалываются кусочки размером до 5 мм. В форму размещается около 7-10 кусочков местом скола и покрывается эпоксидной смолой. Получается образец, представленный на Рисунке 2.7.

Дальнейшая подготовка образца заключается в шлифовке и полировке поверхности образца для последующего исследования под микроскопом.

Как правило, из-за неровной поверхности скола пека, он неплотно прилегает к дну формы и в результате эпоксидная смола блокирует часть поверхности образца. Поэтому первый этап шлифовки проводится с использованием грубой наждачной бумаги P100, с целью снятия верхнего слоя смолы, для полного «открытия» поверхности пека. Затем переходят к более мелкозернистой наждачной бумаге, в работе используются следующие шлифовальные листы: P240, P400, P600, P800, P1000, P1500, P2000. Шлифовка проводится без сильного давления и направлением в одну сторону, чтобы избежать появления перекрестных царапин. Переход к следующей наждачной бумаге происходит после устранения всех царапин от предыдущего шлифовального листа. Для удаления образующихся механических

частиц регулярно проводится промывка образца и бумаги проточной водой. Шлифование проводится до получения глянцевой поверхности образца.



Рисунок 2.7 – Образец неплавкого пека в эпоксидной смоле

Заключительным этапом подготовки образца является его полировка. Для этого используется микропорошок оксида хрома (паста ГОИ), нанесенный на ткань из искусственной замши. Аналогично процессу шлифования, полировка проводится несколькими порошками с уменьшением размеров частиц. Полировка осуществляется круговыми движениями, что помогает равномерно распределить пасту по поверхности.

2.4.2 Проведение анализа на микроскопе

Поверхность специально подготовленных образцов исследуется с помощью поляризационного микроскопа Альтами ПОЛАР 3. Для передачи изображения от

микроскопа к ПК использовалась специальный цифровой окуляр UCMOS05100KPA и программное обеспечение Altami Studio.

Порядок работы с микроскопом:

- устанавливается образец образца пека на предметном столике;
- включается режим работы в отраженном поляризованном свете;
- устанавливается объектив с нужным увеличением;
- производится фокусировка изображения с помощью коаксиальных винтов грубой и точной фокусировки;
- производится исследование 60 участков поверхности на расстоянии 1 – 2 мм;
- на каждом участке производится снимок поверхности.

2.4.3 Определение количественного содержания мезофазы в пеках

2.4.3.1 Определение количества мезофазы в образцах с общим содержанием до 20% об.

Для количественного определения мезофазы проводилась обработка полученных снимков с помощью графического редактора и программы ImageJ [133]. Для вычисления площади занимаемой мезофазой на снимок накладывалась сетка из 100 точек (Рисунок 2.8). После чего подсчитывалось количество узлов сетки, попавших на мезофазу, и проводилась статистическая обработка [134].

Содержание мезофазы $P_p(i)$ на отдельном взятом снимке определяется как отношение количества узлов, попавших на мезофазу к общему количеству точек:

$$P_p(i) = \frac{P_i}{P_T} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

где P_T – общее количество точек в сетке;

P_i – количество узлов сетки попавших на мезофазу на i -м снимке.

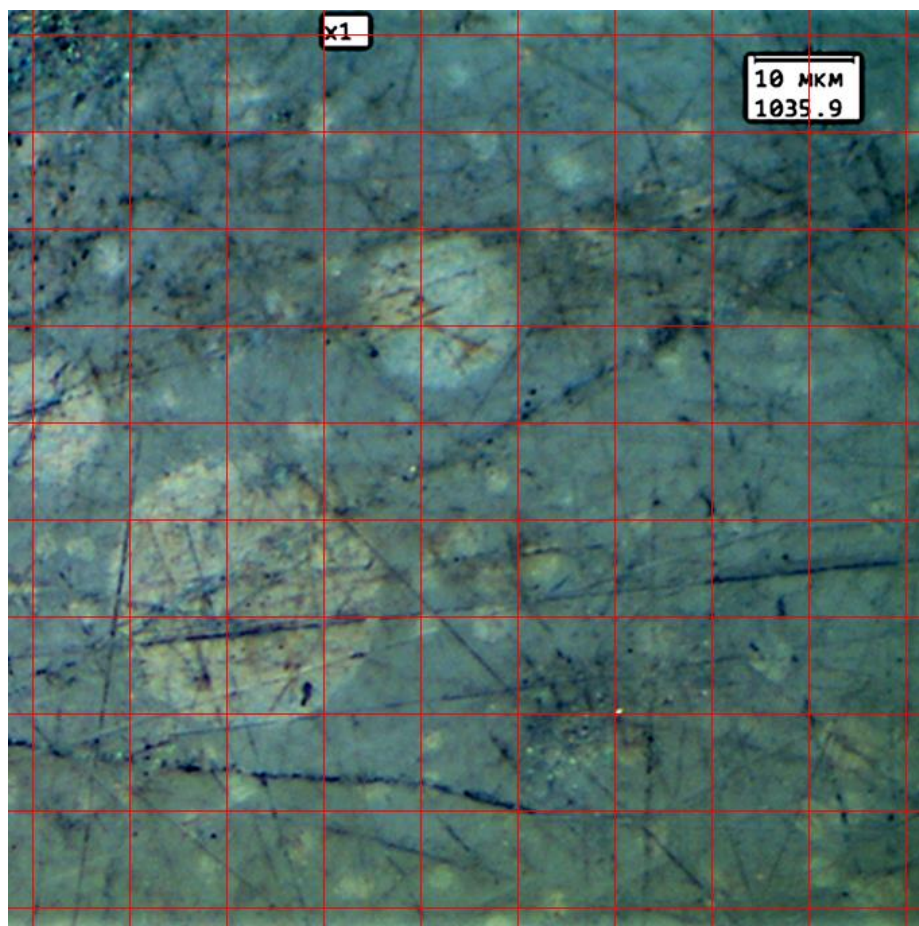


Рисунок 2.8 – Микрофотография поверхности пека с нанесенной сеткой для определения количества мезофазы

Содержание мезофазы во всем образце определяли как среднее арифметическое всех снимков:

$$\bar{P}_p = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n P_p(i), \quad (2.2)$$

где n – количество подсчитанных снимков.

Определяется среднее квадратичное отклонение по формуле:

$$s = \left[\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n [P_p(i) - \bar{P}_p]^2 \right]^{1/2}. \quad (2.3)$$

Далее определяется доверительный интервал:

$$95\%CI = t \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}, \quad (2.4)$$

где t – критерий Стьюдента.

Критерий Стьюдента – это множитель, который зависит от количества исследуемых снимков и доверительной вероятности. При количестве снимков 60 и уровне доверия 0,95, критерий Стьюдента составляет $t = 2,000$.

В итоге получается результат в виде:

$$V_v = \bar{P}_p \pm 95\%CI. \quad (2.5)$$

Относительная погрешность измерения определяется как:

$$\%RA = \frac{95\%CI}{\bar{P}_p} \cdot 100. \quad (2.6)$$

Пример определения содержания мезофазы в пеке, полученного из ТГКК Уфанефтехим второй пробы при температуре 430 °С и времени процесса 180 минут. Для образца сделали 60 снимков поверхности. Ввиду специфики используемого оборудования получаемые снимки имеют прямоугольную форму, поэтому на фотографию наносили сетку размером 9x11. Количество мезофазы на одном снимки P_p рассчитывали по формуле (2.1). Среднее количество мезофазы в образце определили по формуле (2.2), которое составило $\bar{P}_p = 3,123\%$ об. В Таблице 2.4 представлен расчет количества мезофазы в образце пека.

Таблица 2.4 – Определение количества мезофазы на снимках

№	P_i	P_p	$[P_p(i) - \bar{P}_p]^2$	№	P_i	P_p	$[P_p(i) - \bar{P}_p]^2$
1	2	3	4	5	6	7	8
1	3,0	3,03	0,01	31	0,5	0,51	6,85
2	1,0	1,01	4,46	32	4,0	4,04	0,84
3	5,0	5,05	3,72	33	3,5	3,54	0,17
4	2,5	2,53	0,36	34	5,0	5,05	3,72
5	4,5	4,55	2,02	35	0,5	0,51	6,85
6	5,0	5,05	3,72	36	2,0	2,02	1,22
7	4,5	4,55	2,02	37	3,0	3,03	0,01
8	2,0	2,02	1,22	38	3,0	3,03	0,01
9	3,5	3,54	0,17	39	1,0	1,01	4,46
10	3,5	3,54	0,17	40	3,0	3,03	0,01
11	2,0	2,02	1,22	41	2,0	2,02	1,22
12	3,0	3,03	0,01	42	3,0	3,03	0,01
13	7,0	7,07	15,59	43	3,0	3,03	0,01
14	3,5	3,54	0,17	44	6,0	6,06	8,63
15	4,0	4,04	0,84	45	1,5	1,52	2,58
16	1,5	1,52	2,58	46	2,0	2,02	1,22
17	2,0	2,02	1,22	47	3,0	3,03	0,01
18	4,0	4,04	0,84	48	3,5	3,54	0,17
19	5,0	5,05	3,72	49	4,0	4,04	0,84
20	6,0	6,06	8,63	50	4,5	4,55	2,02
21	1,0	1,01	4,46	51	3,5	3,54	0,17
22	0,5	0,51	6,85	52	3,0	3,03	0,01
23	2,5	3,03	0,36	53	2,0	2,02	1,22
24	3,0	1,01	0,01	54	3,5	3,54	0,17
25	3,5	5,05	0,17	55	4,0	4,04	0,84
26	1,5	2,53	2,58	56	3,0	3,03	0,01
27	3,5	4,55	0,17	57	2,0	2,02	1,22

Продолжение таблицы 2.4

1	2	3	4	5	6	7	8
28	4,0	5,05	0,84	58	2,5	2,53	0,36
29	3,0	4,55	0,01	59	3,0	3,03	0,01
30	3,0	2,02	0,01	60	3,0	3,03	0,01

По формуле (2.3) определили среднеквадратичное отклонение:

$$s = \left[\frac{112,99}{60-1} \right]^{1/2} = 1,383\%.$$

Тогда доверительный интервал рассчитывается по формуле (2.4):

$$95\%CI = 2,00 \cdot \frac{1,383}{\sqrt{60}} = 0,357\%$$

Относительная погрешность составляет:

$$\%RA = \frac{0,357}{3,123} \cdot 100 = 11,44\%.$$

Количество мезофазы в образце составило $3,123 \pm 0,357\%$ об.

2.4.3.2 Определение количества мезофазы в образцах с общим содержанием более 20% об.

Определяя количество мезофазы для различных образцов, было выявлено, что при малом ее содержании пеке, менее 20%, она равномерно распределена на снимках по всему объему. Поэтому при статистической обработке снимков относительная погрешность для таких образцов составляла 10 – 20% или в абсолютной величине не более 3% об. Для пеков с мезофазой более 20% об., может происходить сильное расхождение в ее количестве на снимках. Так, для одного образца на одном снимки количество мезофазы составляет 52% об., а на другом 12% об. В результате чего, погрешность измерения может составлять до 20% об.

Поэтому нами для таких образцов предлагается производить их разбавление безмезофазным пеком на стадии переплавки во время подготовки образцов. Тогда для определения количества мезофазы в образце (X) необходимо следующее:

- 1) Определить объем исследуемого пека, например, по формуле:

$$V_{пека} = m_{пека} / \rho_{пека}, \quad (2.7)$$

где $m_{пека}$ – масса пека, используемого для анализа, г;

$\rho_{пека}$ – плотность пека, используемого для анализа, г/см³.

- 2) Определить суммарный объем исследуемого образца по формуле:

$$V_{образца} = \frac{m_{пека}}{\rho_{пека}} + \frac{m_{доб}}{\rho_{доб}}, \quad (2.8)$$

где $m_{доб}$ – масса добавочного пека, используемого для анализа, г;

$\rho_{доб}$ – плотность добавочного пека, используемого для анализа, г/см³.

- 3) Определить количество мезофазы в образце (Y);

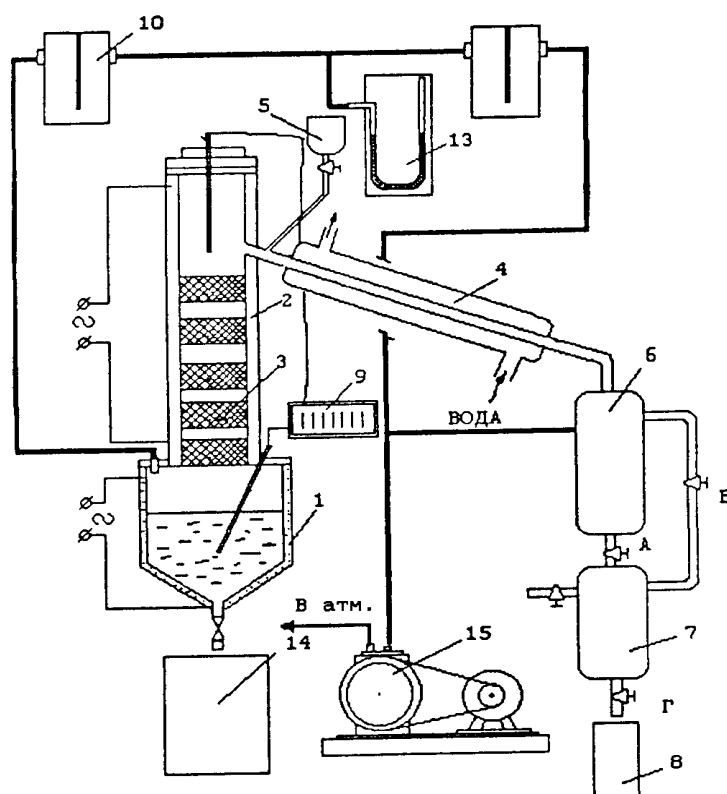
- 4) Произвести пересчет концентрации мезофазы по формуле:

$$X = Y \cdot \frac{V_{образца}}{V_{пека}}. \quad (2.9)$$

2.5 Методика проведения вакуумной перегонки ТГКК

Вакуумная перегонка сырья проводится на установке, представленной на Рисунке 2.9. Для этого в куб загружается около 1 кг тяжелого газойля. Включается электрообогрев куба 1 со скоростью 2 – 3 градуса в минуту. Обогрев колонны 2 включается при достижении температуры в кубе 50 – 60 °С. При достижении температуры 100 °С включается вакуумный насос и в системе набирается вакуум. Остаточное давление должно быть в пределах от 2 до 8 мм рт. ст. Для предотвращения застывания продукта в холодильник подается теплая вода. Температуру отбора дистиллятов при вакуумной перегонке определяется по специальным графику и таблицам [135]. Для слива дистиллятов из приемника 7 перекрываются краны А и Б, через кран Д приемник сообщается с атмосферой и через кран Г сливается продукт в

колбу. По окончании разгонки установка выключается, охлаждается и производится взвешивание колб и куба с остатком. По полученным данным рассчитывается материальный баланс.



- 1 – куб; 2 – ректификационная колонка; 3 – насадка спиральная; 4 – водяной холодильник; 5 – воронка для промывки системы; 6 – верхний приемник; 7 – нижний приемник; 8 – колба; 9 – потенциометр; 10 – склянки Тищенко; 11 – термopа; 13 – вакуумметр ртутный; 14 – фарфоровый стакан; 15 – вакуумный насос

Рисунок 2.9 – Схема установки вакуумной перегонки нефти

Температурные режимы процесса вакуумной перегонки при остаточном давлении 8 мм рт. ст., а также с учетом пересчета на атмосферное давление представлены на Рисунке 2.10.

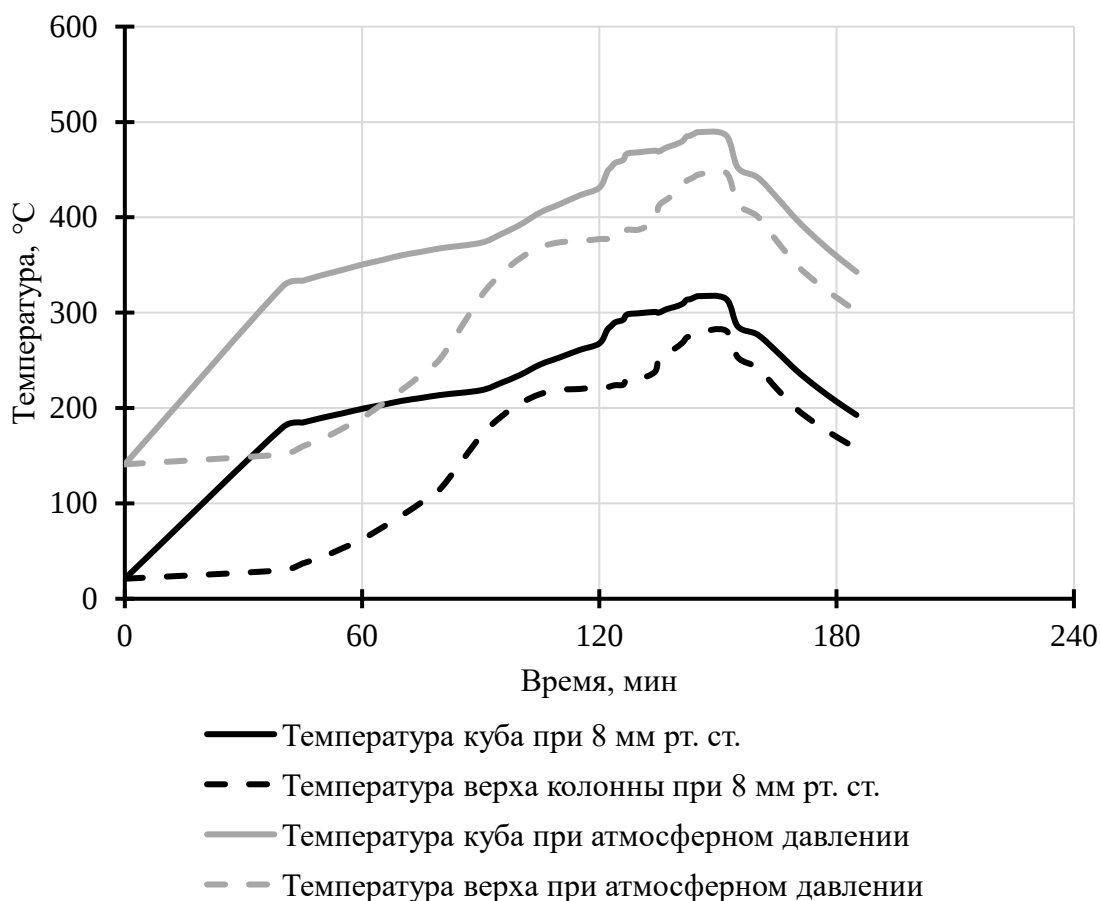
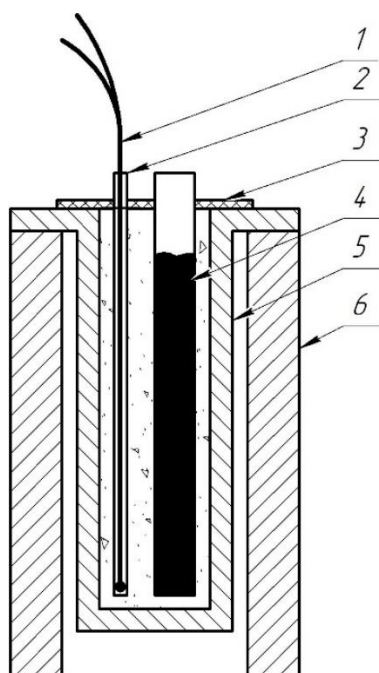


Рисунок 2.10 – Температурный режим вакуумной перегонки

2.6 Методика проведения разделения нефтяного пека

Отделения мезофазы от изотропной части пека производится осаждением более тяжелой мезофазы под действием сил тяжести. Для этого используется установка, приведенная на Рисунке 2.11. Лабораторная установка включает электрическую печь 6, куда помещен стальной кожух 5, внутрь которого засыпается песок, а также погружается цилиндр 4, заполненный пеком. Для контроля и регулирования температуры установка снабжена термопарой 1 и карманом 2 для ее размещения. Порядок проведения опыта: во-первых, отбирается навеска пека около 15 г, затем загружается в цилиндр высотой 10 см и диаметром 1,6 см. Цилиндр с образцом устанавливается в печь и включается обогрев установки. При выходе на режим образец выдерживается в течение 3 часов. По завершению процесса, цилиндр с

образцом извлекается из печи и охлаждается, после чего заготовка разделяется на равные части по высоте и анализируется.



- 1 – термопара; 2 – карман для термопары; 3 – крышка;
4 – цилиндр; 5 – кожух; 6 – электрическая печь;

Рисунок 2.11 – Схема лабораторной установки разделения пеков

2.7 Методика приготовления углеродного адсорбента

2.7.1 Методика приготовления наполнителя

В качестве сырья для получения активированного нефтяного кокса использовался нефтяной кокс марки Б с установки замедленного коксования «Башнефть-Новыйл», основные характеристики которого представлены в Таблице 2.5.

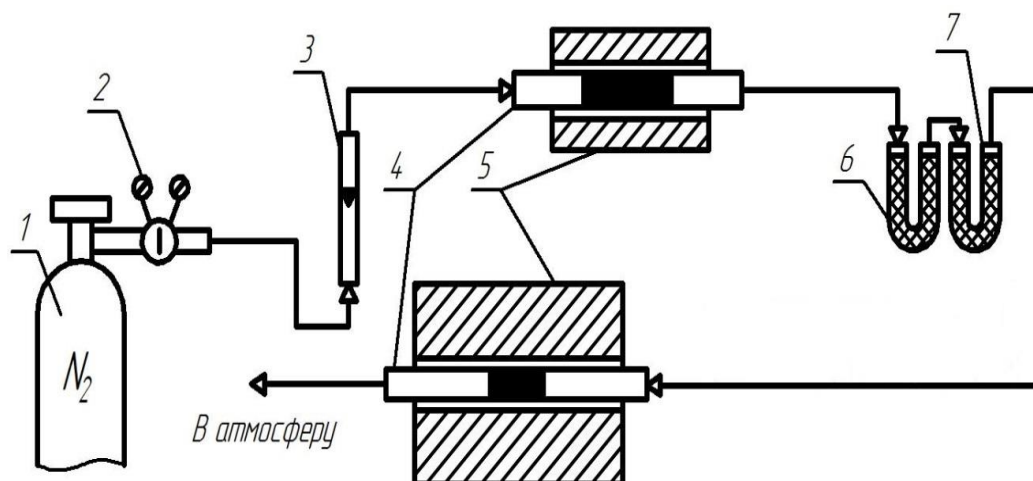
Таблица 2.5 – Основные характеристики нефтяного кокса марки Б

Показатели	Метод анализа	Значение
Зольность, % масс.	ГОСТ 22692-77 [136]	0,61
Массовая доля серы, %	ГОСТ 1437-75 [121]	4,58
Массовая доля общей влаги, %	ГОСТ 11014-01 [137]	13,3
Массовая доля летучих веществ, %	ГОСТ 22898-78 [138]	10,4

Активация кокса проводится следующим методом [139]. Для этого исходный кокс измельчается до частиц размером 0,2 - 2,0 мм и смешивается с щелочью в соотношении КОН:кокс = 2:1 и 4:1. После чего смесь подвергается карбонизации в инертной атмосфере в муфельной печи при температуре 800 °С в течение 1 часа. После остывания активированный кокс промывается в два этапа: на первом 4 % раствором соляной кислоты; на втором дистиллированной водой. Заключительный этап обработки является сушка при температуре 125 °С до достижения постоянной массы.

2.7.2 Методика получения гранул адсорбента

Гранулы углеродного адсорбента изготавливаются по следующей методике [140]. Активированный нефтяной кокс предварительно измельчается до размеров частиц менее 0,063 мм, после чего смешивается с нефтяным пеком и перемешивается в течение 60 минут, для улучшения условий перемешивания добавляется растворитель (толуол). В результате получается паста, которая вмазывается в перфорированную пластину толщиной 4 мм с отверстиями диаметром 4 мм. Далее удаляется растворитель путем высушивания гранул при температуре 120 °С в течение одного часа. После этого гранулы карбонизируются в потоке азота на протяжении одного часа при температуре 800 °С. Схема лабораторной установки для проведения карбонизации представлена на Рисунке 2.12.



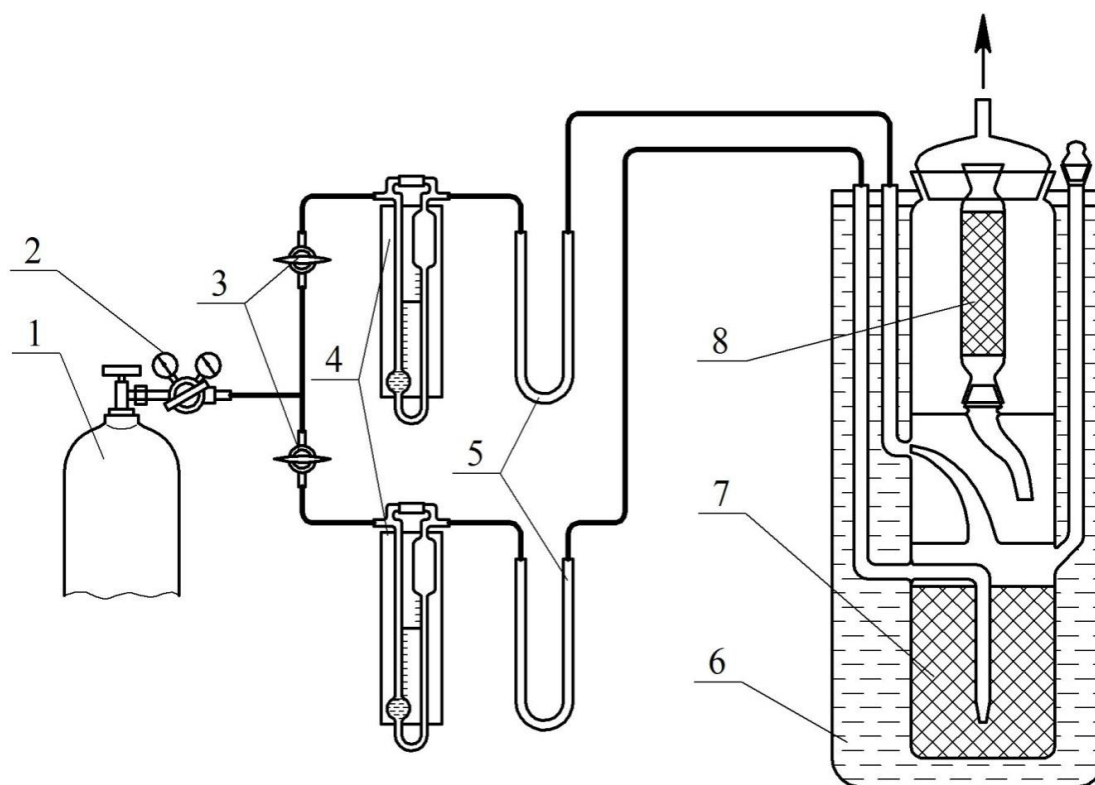
1 – баллон с азотом; 2 – редуктор; 3 – ротаметр; 4 – кварцевые трубки;
5 – электропечи; 6 – U-образная трубка с цеолитом; 7 – U-образная трубка с аскаритом

Рисунок 2.12 – Схема лабораторной установки карбонизации гранул

2.7.3 Методика построения изотермы адсорбции динамическим методом

Для получения изотермы адсорбции применяется динамический метод [141]. Для этого используется установка, изображенная на Рисунке 2.13. Навеска высушенного образца взвешивается на аналитических весах, помещается в ампулу 8 и устанавливается в адсорбере 7. Термостатом 6 регулируется температура процесса. Адсорбция паров бензола проводится при 20 °С.

Подача азота осуществляется из баллона 1 с редуктором 2. При помощи кранов-регуляторов 3 по показаниям реометров 4 устанавливается расход потоков V_I и V_{II} . Азот подвергается дополнительной осушке силикагелем, расположенным в трубках 5. Гранулы выдерживаются в течение 30 минут, затем взвешиваются на аналитических весах и обратно устанавливаются в адсорбер. Опыт повторяется, пока не происходит насыщение адсорбента, т.е. доводим до постоянной массы. В результате определяется величина адсорбции бензола при заданном относительном давлении адсорбата. Другие точки изотермы получают повторением опыта при других скоростях потоков азота.



1 – баллон с азотом; 2 – редуктор; 3 – краны-регуляторы потоков; 4 – реометры; 5 – U-образные трубки с силикагелем; 6 – термостат; 7 – адсорбер; 8 – трубка с образцом

Рисунок 2.13 – Схема установки для определения изотермы адсорбции бензола

Для регулирования относительного давления паров бензола P/P_0 в адсорбере изменяют расход потоков азота V_I и V_{II} , и определяют его по формуле:

$$\frac{P}{P_S} = \frac{V_I}{V_I + V_{II} \cdot (1 - P_S / P_0)}, \quad (2.10)$$

где P_0 – давление в лаборатории при проведении адсорбции, мм рт. ст.;

P_S – давление насыщенных паров бензола при температуре опыта, $P_S = 74,7$ мм рт. ст.

2.7.4 Методика определения удельной поверхности по БЭТ

Определение удельной поверхности адсорбционных материалов осуществляется с помощью классического метода Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), подробно описанного в научных источниках [142, 143]. Данная методика основана на анализе изотермы адсорбции в диапазоне относительных давлений 0,05-0,35 с последующим применением уравнения БЭТ для количественных расчетов.

$$\frac{P}{a \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{a_m \cdot C} + \frac{C - 1}{a_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0}, \quad (2.11)$$

где P – давление, соответствующее количеству адсорбированного вещества в данной точке изотермы, Па;

P_0 – давление насыщенных паров адсорбтива, Па;

a – величина адсорбции, масса или объем адсорбата в данной точке изотермы, г или мл;

a_m – искомое значение массы или объема адсорбата в момент образования мономолекулярного слоя, г или мл;

C – константа.

Уравнение 2.11 представляет собой линейную зависимость, что позволяет преобразовать изотермы адсорбции и представить их в координатной системе

$\frac{P}{a \cdot (P_0 - P)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$ (Рисунок 2.14), тогда $\frac{C - 1}{a_m \cdot C}$ является угловым коэффициентом и

определяется как тангенс угла наклона касательной ($\text{tg}\alpha$), а $\frac{1}{a_m \cdot C}$ – свободный член

уравнения определяется как точка пересечения графиком оси ординат (величина b).

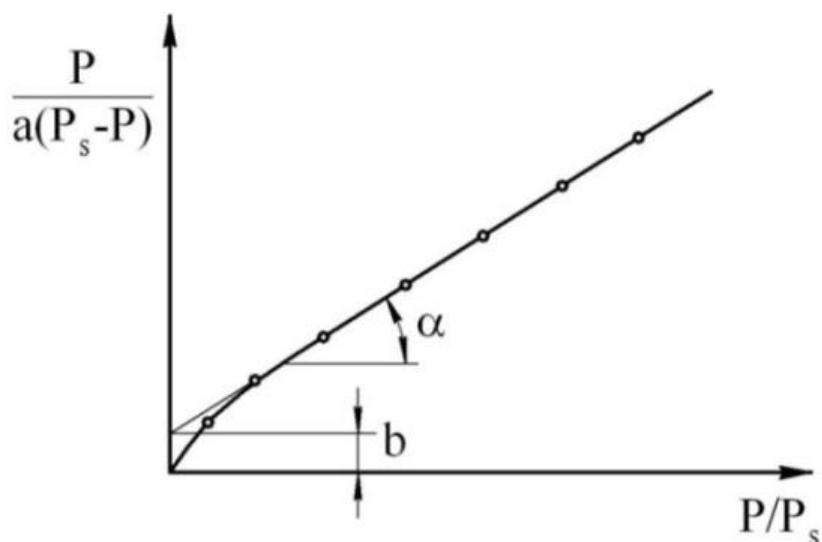


Рисунок 2.14 – Преобразованная изотерма адсорбции по уравнению БЭТ

Тогда для искомой величины a_m справедливо следующее выражение:

$$a_m = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha + b}. \quad (2.12)$$

Величину удельной поверхности гранулированного активированного кокса определяем по следующей формуле:

$$S = \frac{a_m}{M} \cdot N_A \cdot \omega_m \cdot 10^{-20}, \quad (2.13)$$

где N_A – число Авогадро, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹;

ω_m – элементарная площадка, занимаемая молекулой адсорбата, $\omega_m = 40 \text{ \AA}^2$;

M – молекулярная масса адсорбата, г/моль.

2.7.5 Определение объема микропор адсорбента

Для определения объема микропор адсорбента используется α_s -метод, предложенный Сингом [144]. Необходимо сравнить изотермы исследуемого и стандартного образцов. В качестве стандартных данных используются результаты

адсорбции бензола на графитированной саже [145]. Согласно данному методу, изотерма адсорбции преобразуется в α_S -график, который представляет собой зависимость величины адсорбции (a , моль/г) от величины α (Рисунок 2.15).

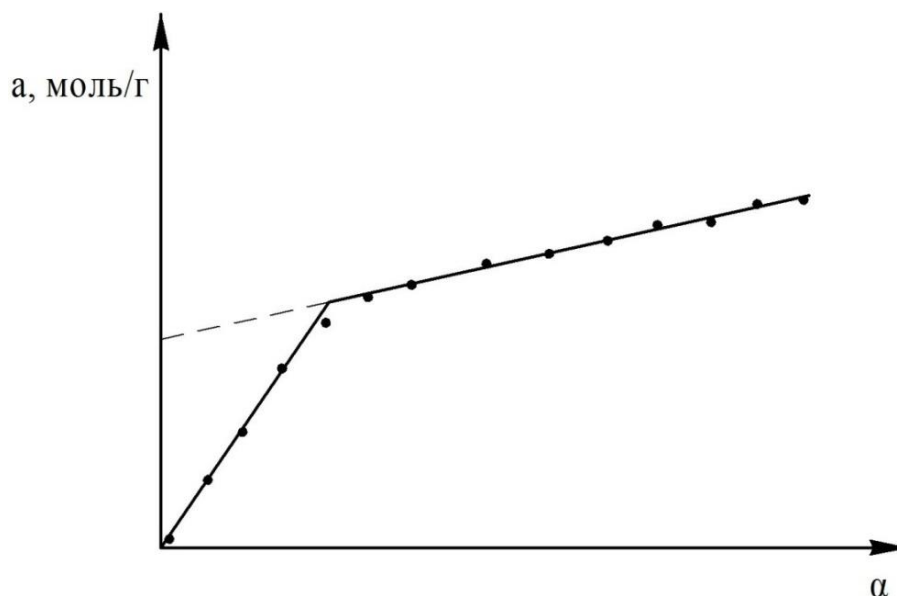


Рисунок 2.15 – α_S -График микропористого адсорбента

Величина α определяется пересчетом относительного давления по графику, представленном на Рисунке 2.16.

Поверхность мезопор рассчитывается по формуле:

$$S_{\text{мез}} = S_{\text{станд}} \cdot \frac{\text{tg} \alpha_{\text{иссл}}}{\text{tg} \alpha_{\text{станд}}}, \quad (2.14)$$

где $S_{\text{станд}}$ – удельная поверхность стандартного образца, $S_{\text{станд}} = 7,6 \text{ м}^2/\text{г}$;

$\text{tg} \alpha_{\text{иссл}}$ и $\text{tg} \alpha_{\text{станд}}$ – тангенс угла наклона прямой на α_S -графике для исследуемого и стандартного образцов, соответственно.

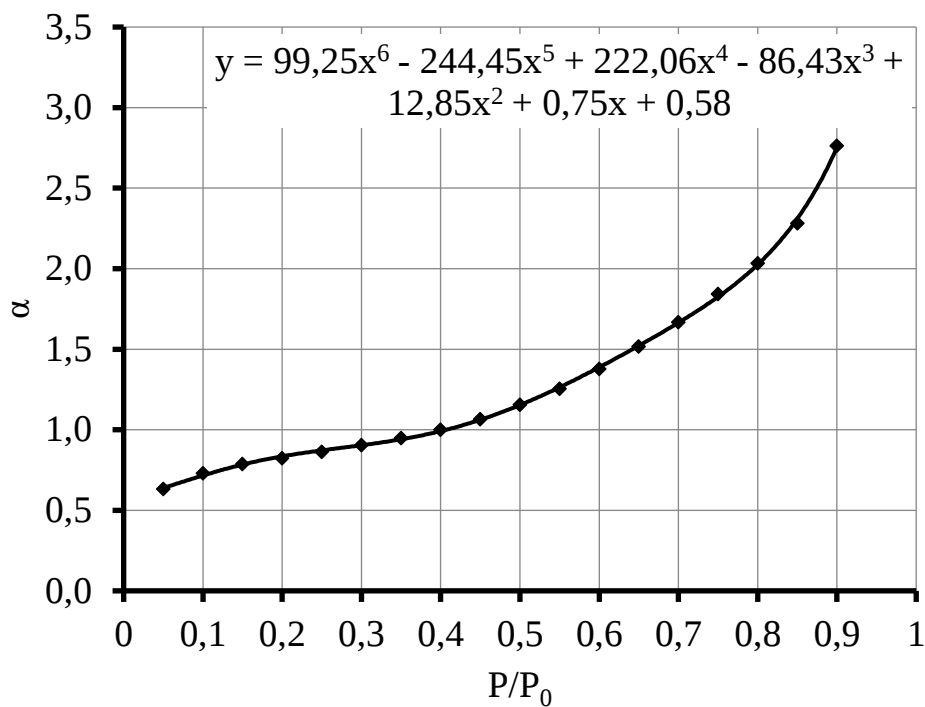


Рисунок 2.16 – Зависимость α от относительного давления для стандартного образца

Объем микропор адсорбента рассчитывается по формуле:

$$V_{\text{мик}} = \frac{a \cdot M}{\rho}, \quad (2.15)$$

где a – величина адсорбции на исследуемом образце, равная величине, отсекаемой прямой на оси ординат (см. Рисунок 2.15), моль/г;

M – молекулярная масса адсорбтива, г/моль;

ρ – плотность жидкого адсорбтива при температуре опыта, г/см³.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2

1. Обоснован выбор нефтяного сырья процесса термолиза. ТГКК и ТСП в своем составе содержат высокое количество ароматических углеводородов, которые способны образовать мезофазу.
2. Предложено для проведения процесса термолиза в лабораторных условиях использовать методику со стеклянным реактором, которая обладает рядом преимуществ.
3. Разработана методика определения температуры размягчения пеков капиллярный методом, которая позволяет определять температуру размягчения до 350 °С.
4. Освоена методика определения содержания мезофазы оптическим методом
5. Проведены предварительные опыты по возможности отделения мезофазы методом осаждения.
6. Приведена методика использования изотропного пека (после отделения мезофазы) для получения гранулированного адсорбента и брикетирования нефтяного кокса.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЯНЫХ МЕЗОФАЗНЫХ ПЕКОВ ПУТЕМ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ВЫДЕРЖКИ

В данном разделе будут рассматриваться результаты, полученные по методикам приведенным в главе 2.

3.1 Материальные балансы процесса термолиза тяжелых газойлей каталитического крекинга и тяжелой смолы пиролиза

Основной интерес представляет количество получаемых продуктов при проведении термолиза. В качестве сырья использовали ТГКК и ТСП. Данное сырье подвергали изотермической выдержки на лабораторной установке (см. Главу 2). Путем предварительных опытов для сырья из ТГКК, определили температуру термического воздействия, которая составила 430 °С. При этой температуре изменяли время термического воздействия от 40 до 600 мин. ТСП подвергали термическому воздействию в интервале температур от 380 до 400 °С при этом время термического воздействия составило от 30 до 160 минут.

Выход продуктов рассчитывали следующим образом: количество полученного нефтяного пека делим (X) на количество исходного сырья. Например, при продолжительности процесса 40 минут (Таблица А.1) взяли навеску исходного сырья 120,2 г. В результате термического воздействия в этом опыте получено 24,3 г пека. Выход пека рассчитывается следующим образом:

$$X = 24,2 / 120,2 \cdot 100\% = 20,2\% \text{ масс.}$$

Подобным образом рассчитываем выход дистиллята и потери.

Полученные экспериментальные данные и рассчитанные выхода продуктов приведены в Таблицах А.1 и А.2 (Приложение А).

На основании данных Таблиц А.1 и А.2 построили график зависимости выхода пека от времени процесса для ТГКК (Рисунок 3.1). Из рисунка видно, что, как и следовало ожидать, выход пека падает с увеличением времени выдержки. В зависимости от вида сырья, наблюдается тенденция снижения выхода пека в

следующей последовательности: ТГКК Уфанефтехим проба 1, ТГКК Уфанефтехим проба 2. Это объясняется различной коксуемостью исходного сырья (см. Таблицу 2.2). Кривая зависимости ТГКК Уфанефтехим проба 2 объясняется тем, что пробу исходного сырья отбирали на установке при отсутствии циркуляции крекинг остатка, что привело к снижению вязкости до 25,83 сСт, тогда как для ТГКК Уфанефтехим проба 1 она составляет 120,01 сСт.

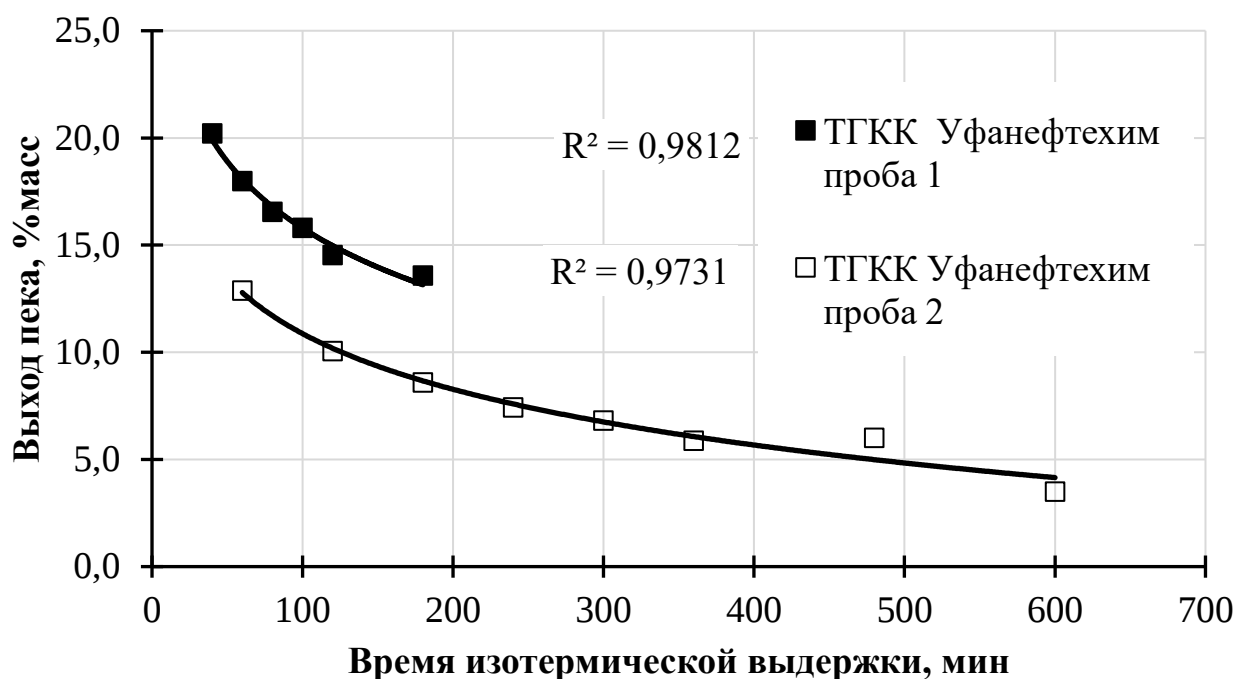


Рисунок 3.1 – График зависимости выхода пека от времени процесса для ТГКК

Время изотермической выдержки у образцов ограничивается тем, что термолиз прекращается при качественном изменении пека, а именно его переходе в полукокс, вследствие чего он становится «сухим» и имеет высокую температуру размягчения. Как видно из Рисунка 3.1 время изотермической выдержки образцов увеличивается в следующей последовательности: ТГКК Уфанефтехим проба 1, ТГКК Уфанефтехим проба 2. Такой порядок обосновывается различием кинематической вязкости при температуре 50 °С. Особо это можно наблюдать для образцов Уфанефтехим проба 1 и Уфанефтехим проба 2, у которых этот показатель составляет 120,01 и 25,83 сСт

соответственно. И при этом время термического воздействия увеличивается от 180 до 600 минут.

В Таблицах А.3 – А.5 представлены материальные балансы процессов термолиза ТСП при различных температурах и времени выдержки. Аналогичным способом были рассчитаны выхода продуктов для термической выдержки ТСП.

Термическую выдержку ТСП проводили при температурах 380, 390 и 400 °С. С увеличением времени процесса от 30 до 160 минут количество образующегося пека снижается (Рисунок 3.2), а выход дистиллята увеличивается, что связано с более глубоким протеканием процессов термолиза сырья. Так, например, для процесса при температуре 400 °С выход пека снижается от 40,8 до 33,2% масс.

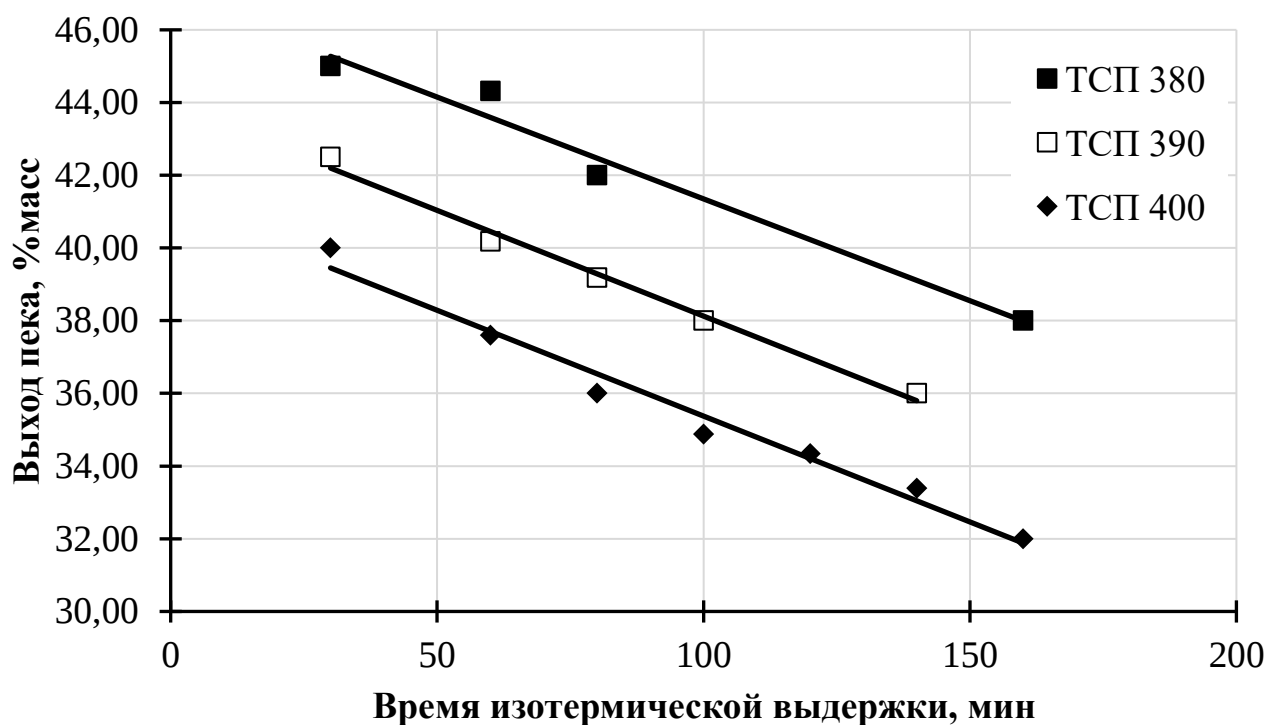


Рисунок 3.2 – График зависимости выхода пека от времени процесса для ТСП

Из результатов видно, что с увеличением температуры процесса за одинаковый промежуток времени, выход пека уменьшается быстрее. Это указывает на увеличение скоростей реакции при повышении температуры.

Рассматривая два разных вида сырья ТГКК и ТСП видно, что при одинаковом времени процесса количество образующегося пека из ТГКК значительно ниже. Также для ТГКК выход продукта снижается в большей степени, что, по-видимому, связано с более высоким содержанием асфальтенов в ТСП. Таким образом, выхода пека очень сильно зависят от предварительной технологической подготовки исходного сырья.

3.2 Исследование зависимости температуры размягчения нефтяных пеков от режима термолиза

В настоящей работе предложена методика определения температуры размягчения пеков капиллярным способом. Температура размягчения – это температуру, при которой пек начинает преобладать текучесть. Данное свойство является одним из главных, которое определяет область применения пека.

3.2.1 Определение зависимости между капиллярным методом и методом «Кольцо и Шар»

3.2.1.1 Определение воспроизводимости опытов.

Для лабораторных исследований определение результатов производится с одинаковой точностью, поэтому уместно говорить о равноточной воспроизводимости опытов [146]. Следовательно, для каждого опыта дисперсии результатов должны быть однородны [147]. Для проверки однородности дисперсий используем статистический критерий Кохрена (G-критерий Кохрена), который заключается в сравнении выборочных дисперсий в ряде опытов [148].

Для этого проводим 10 серий по 5 параллельных опытов, результаты которых представлены в Таблице 3.1.

Для каждой серии опытов определяем среднюю температуру размягчения по формуле:

$$\bar{t}_{разм_i} = \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k t_{разм_{ij}}, \quad (3.1)$$

где k – число параллельных опытов. $k = 5$.

Таблица 3.1 – Результаты параллельных опытов

№ опыта	$t_{разм1}$	$t_{разм2}$	$t_{разм3}$	$t_{разм4}$	$t_{разм5}$	$\bar{t}_{разм_i}$	σ_i^2
1	85	83	85	84	84	84,2	0,7
2	110	113	110	111	112	111,2	1,7
3	127	130	130	131	128	129,2	2,7
4	132	125	128	130	132	129,4	8,8
5	90	88	90	90	89	89,4	0,8
6	97	93	93	95	95	94,6	2,8
7	160	161	162	160	160	160,6	0,8
8	110	117	112	115	114	113,6	7,3
9	111	106	110	110	107	108,8	4,7
10	104	108	106	107	104	105,8	3,2
Σ	-	-	-	-	-	-	33,5

Для каждой серии опытов определяем дисперсию:

$$\sigma_i^2 = \frac{1}{k-1} \sum_{j=1}^k \left(t_{разм_{ij}} - \bar{t}_{разм_i} \right)^2. \quad (3.2)$$

Результаты расчетов представлены в Таблице 3.1.

Определяем расчетный критерий Кохрена как отношение отклонения максимальной дисперсии к сумме всех дисперсий [149]:

$$G_{расч} = \frac{\sigma_{\max}^2}{\sum_{i=1}^N \sigma_i^2}, \quad (3.3)$$

где $\sigma_{\max}^2$ – наибольшее отклонении дисперсии;

N – количество серий опытов. N = 10.

$$G_{\text{расч}} = \frac{8,8}{33,5} = 0,26.$$

Определяем табличное значение критерия Кохрена при доверительной вероятности доверительной 0,95, числе опытов N = 10 и числе степеней свободы $f = k - 1 = 4$. $G_{\text{табл}} = 0,311$ [150]. Так как $G_{\text{расч}} < G_{\text{табл}}$ значит опыты воспроизводимы и дисперсии однородны.

3.2.1.2 Сравнение капиллярного метода и метода «Кольцо и Шар».

Для установления зависимости между методами определения температуры размягчения пеков определяли этот показатель у одинаковых образцов двумя методами – капиллярным и КиШ. Для этого построили графическую зависимость: по оси абсцисс отложили температуры размягчения по КиШ, по оси ординат температуры по капиллярному методу (Рисунок 3.3).

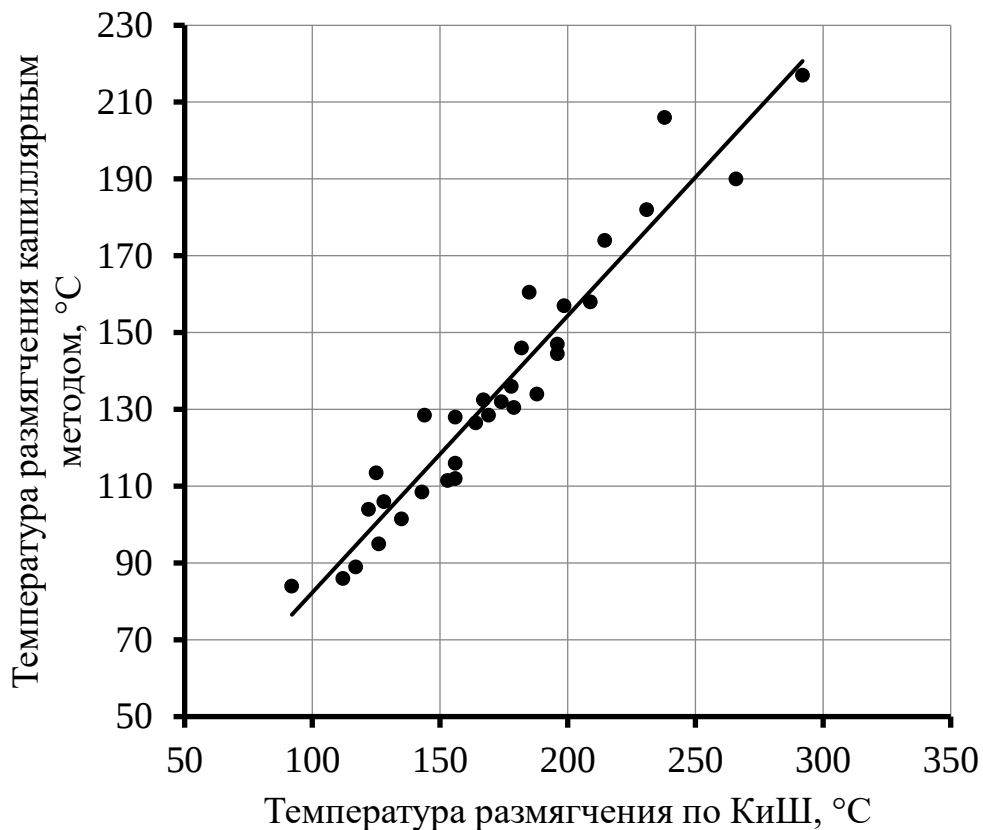


Рисунок 3.3 – Сравнение методов определения температур размягчения

С целью увеличения выборки использовались как нефтяные пеки, полученные нами, так и пеки из работы [151], представляющие собой продукт вакуумной перегонки среднетемпературных пеков с широким диапазоном температур размягчения.

Как видно из графика между двумя методами наблюдается линейная зависимость для ее определения воспользуемся методом наименьших квадратов. В результате получили следующее выражение:

$$t_{\text{разм кап.}} = 0,72 \cdot t_{\text{разм КиШ}} + 10,22 \quad (3.4)$$

3.2.1.3 Проверка значимости уравнения зависимости различных методов.

Для возможности использования полученного соотношения между температурами размягчения пеков необходимо провести проверку значимости линейной регрессии. Проверку проводим с помощью критерия Фишера [152]. Для этого определяем коэффициент корреляции Пирсона по формуле [153]:

$$r^2 = \frac{\left(\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \right)^2, \quad (3.5)$$

где x_i – температура размягчения по методу КиШ для образца, °С;

$\bar{x}$ – средняя температура размягчения по методу КиШ, °С;

y_i – температура размягчения по капиллярному методу для образца, °С;

$\bar{y}$ – средняя температура размягчения по капиллярному методу, °С;

n – количество опытов.

Необходимые расчеты для определения коэффициента корреляции сведены в Таблицу 3.2.

$$r^2 = \left(\frac{44782,6}{\sqrt{62396,62 \cdot 34429,2}} \right)^2 = 0,9335.$$

Таблица 3.2 – Расчеты для определения коэффициента корреляции

№ опыта	x	y	$x_i - \bar{x}$	$y_i - \bar{y}$	$(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$	$(x_i - \bar{x})^2$	$(y_i - \bar{y})^2$
1	2	3	4	5	6	7	8
1	92,0	84,0	-80,4	-50,9	4092,4	6464,2	2590,8
2	153,0	111,5	-19,4	-23,4	454,0	376,4	547,6
3	156,0	128,0	-16,4	-6,9	113,2	269,0	47,6
4	169,0	128,5	-3,4	-6,4	21,8	11,6	41,0
5	179,0	130,5	6,6	-4,4	-29,0	43,6	19,4
6	174,0	132,0	1,6	-2,9	-4,6	2,6	8,4
7	188,0	134,0	15,6	-0,9	-14,0	243,4	0,8
8	167,0	132,5	-5,4	-2,4	13,0	29,2	5,8
9	178,0	136,0	5,6	1,1	6,2	31,4	1,2
10	196,0	144,5	23,6	9,6	226,6	557,0	92,2
11	112,0	86,0	-60,4	-48,9	2953,6	3648,2	2391,2
12	117,0	89,0	-55,4	-45,9	2542,9	3069,2	2106,8
13	126,0	95,0	-46,4	-39,9	1851,4	2153,0	1592,0
14	135,0	101,5	-37,4	-33,4	1249,2	1398,8	1115,6
15	122,0	104,0	-50,4	-30,9	1557,4	2540,2	954,8
16	125,0	113,5	-47,4	-21,4	1014,4	2246,8	458,0
17	144,0	128,5	-28,4	-6,4	181,8	806,6	41,0
18	185,0	160,5	12,6	25,6	322,6	158,8	655,4
19	128,0	106,0	-44,4	-28,9	1283,2	1971,4	835,2
20	143,0	108,5	-29,4	-26,4	776,2	864,4	697,0
21	156,0	116,0	-16,4	-18,9	310,0	269,0	357,2
22	182,0	146,0	9,6	11,1	106,6	92,2	123,2
23	196,0	147,0	23,6	12,1	285,6	557,0	146,4
24	198,6	157,0	26,2	22,1	579,0	686,4	488,4

Продолжение таблицы 3.2

1	2	3	4	5	6	7	8
25	208,9	158,0	36,5	23,1	843,2	1332,3	533,6
26	231,0	182,0	58,6	47,1	2760,1	3434,0	2218,4
27	266,0	190,0	93,6	55,1	5157,4	8761,0	3036,0
28	238,0	206,0	65,6	71,1	4664,2	4303,4	5055,2
29	214,5	174,0	42,1	39,1	1646,1	1772,4	1528,8
30	292,0	217,0	119,6	82,1	9819,2	14304,2	6740,4
Среднее	172,4	134,9	-	-	-	-	-
Σ	-	-	-	-	44782,6	62396,62	34429,2

Определяем расчетный критерий Фишера по формуле:

$$F_{расч} = \frac{r^2 / (m - 1)}{(1 - r^2) / (n - m)}, \quad (3.6)$$

где m – количество факторов в модели. $m = 2$.

$$F_{расч} = \frac{0,9335 / (2 - 1)}{(1 - 0,9335) / (30 - 2)} = 393,27$$

Критическое значение критерия Фишера определяем по таблице при доверительной вероятности доверительной 0,95, $f_1 = m - 1 = 1$, $f_2 = n - m = 28$. $F(0,05;1;28) = 4,196$. Так как расчетный показатель больше критического, то уравнении регрессии является статистически значимым.

Вывод. Предложенный, капиллярный, метод определения температуры размягчения и метод кольцо и шар неравнозначны друг другу, так как значения температуры размягчения для одного и того же образца не совпадают между собой. Однако между ними наблюдается корреляционная зависимость, что позволяет использовать капиллярный метод для определения данного свойства пека. Для

пересчета температур из одного метода в другой предложено следующее выражение:

$$t_{\text{разм кап.}} = 0,72077 \cdot t_{\text{разм КуШ}} + 10,22085.$$

3.2.2 Определение температуры размягчения полученных образцов

Для установления влияния продолжительности процесса термоллиза на температуру размягчения пеков определяли этот показатель у полученных продуктов. Так на Рисунке 3.4 представлена зависимость для образцов, полученных из различных видов ТГКК.

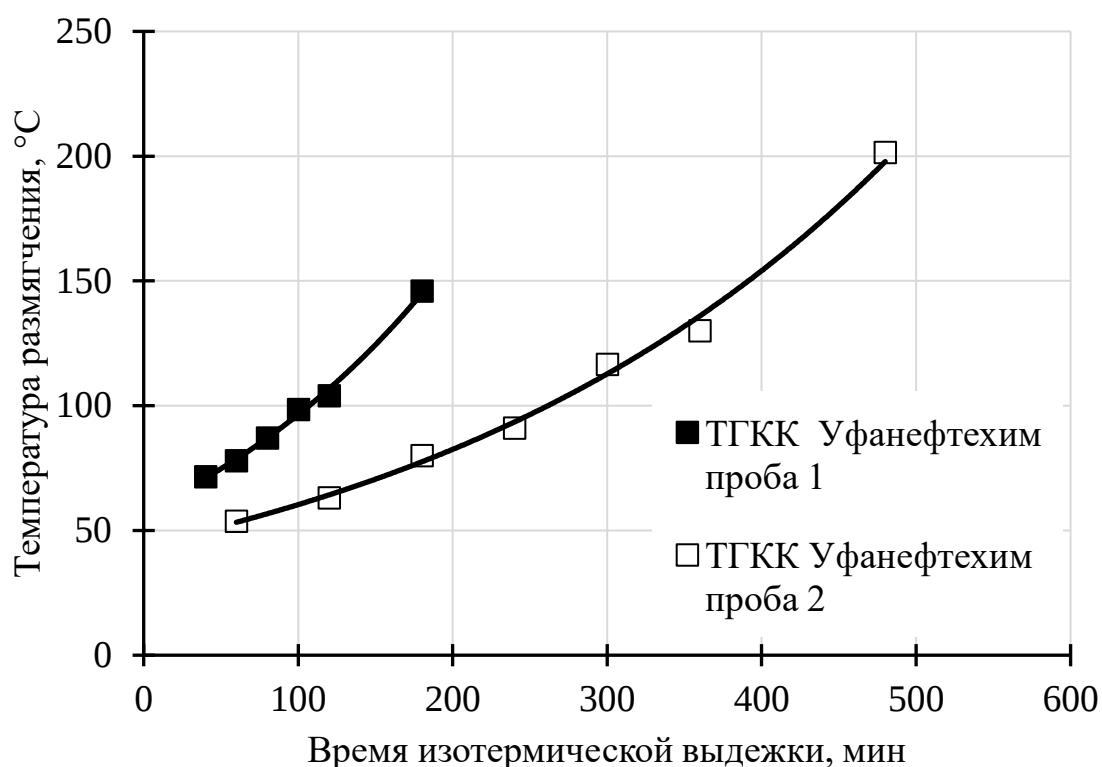


Рисунок 3.4 – Зависимость температуры размягчения от времени процесса для пеков, полученных из ТГКК

Как видно из графика с увеличением времени процесса температура размягчения увеличивается. При этом наблюдается экспоненциальная зависимость в независимости от вида сырья. Однако пекам из каждого вида сырья соответствует своя температура размягчения, например, при длительности процесса 2 часа температура размягчения для образца из ТГКК Уфанефтехим проба 1 составляет 104

°С, для образца ТГКК Уфанефтехим проба 2 – 63 °С, а при 3 часовом процессе 146 °С и 80 °С соответственно.

Для образцов из ТСП определяли зависимость температуры размягчения от температуры и времени проведения процесса (Рисунок 3.5). Из результатов видно, что чем выше температура процесса, тем больше исследуемый показатель. Так, например, при температуре процесса 380 °С времени процесса 160 минут температура размягчения составляет продукта составляет 138 °С, а при температуре процесса 400 °С и таком же времени составляет 280 °С. Также видно, что для серии опытов при 400 °С кривая имеет большую крутизну, что говорит, о более быстром протекании процесса дегидрополиконденсации в результате которого образуется более тяжелый продукт.

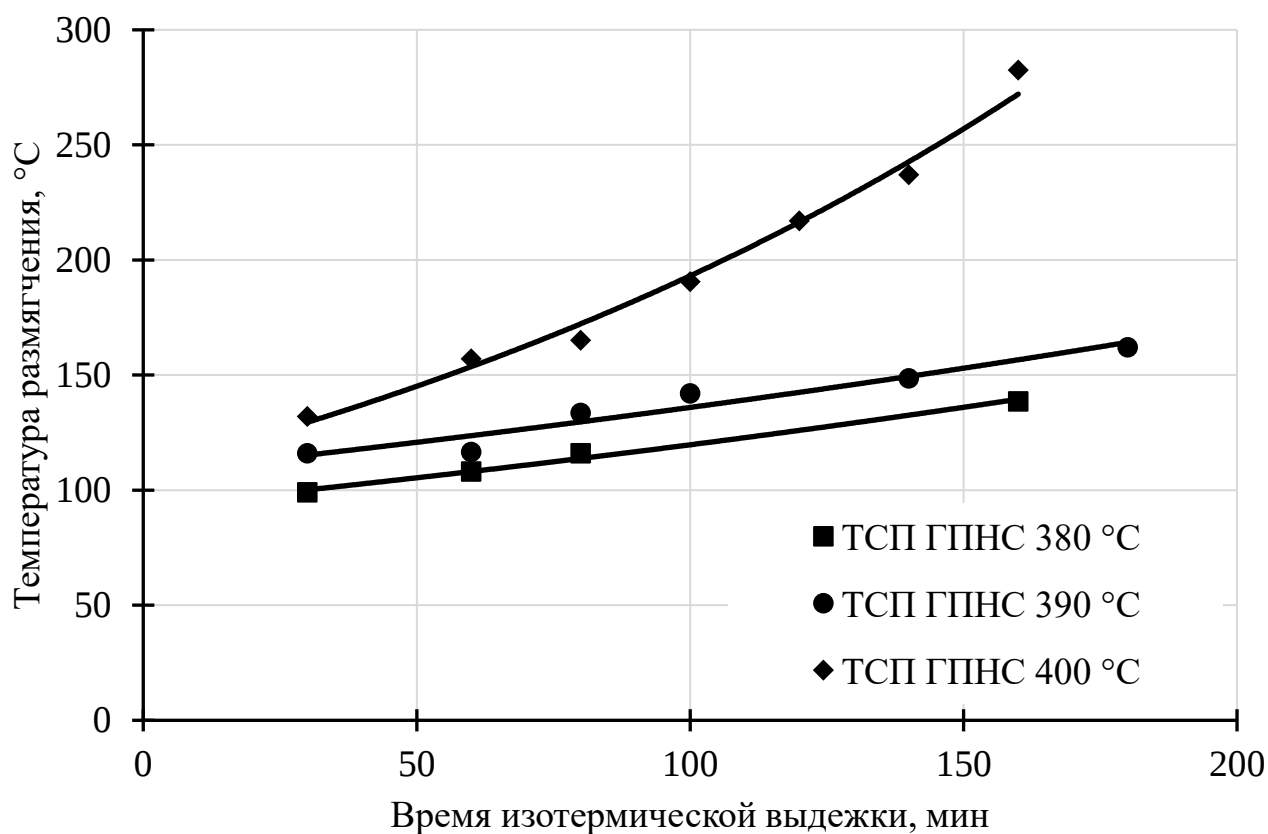
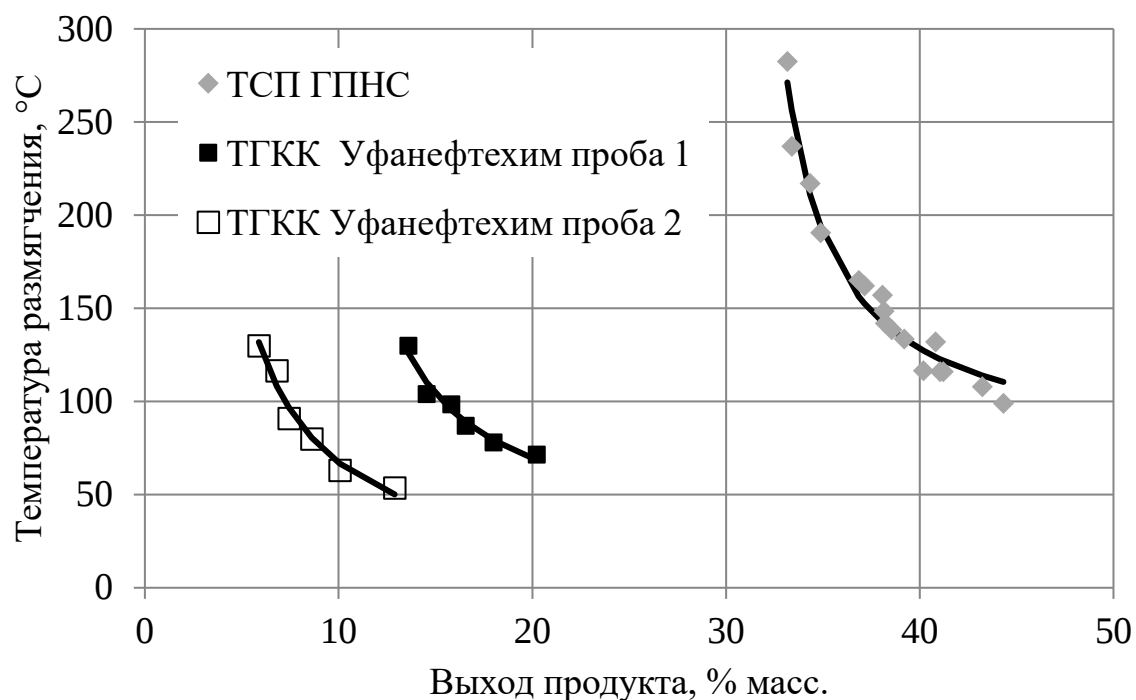


Рисунок 3.5 – Зависимость температуры размягчения от времени процесса для пеков, полученных из ТСП

Определенный интерес представляет зависимость температуры размягчения от количества получаемого продукта (Рисунок 3.6).



Сплошные линии соответствуют расчетным данным,
 точки – экспериментальные данные

Рисунок 3.6 – Зависимость температуры размягчения пеков от выхода продукта

После обработки экспериментальных данных получили зависимость следующего вида:

$$y = \frac{C}{(x + A)} + B, \quad (3.7)$$

где y – температура размягчения, °C

x – выход продукта, % масс.

A, B, C – константы.

Коэффициенты A, B и C были определены методом наименьших квадратов для одного каждого типа сырья, результаты приведены в Таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Значение констант А, В, С

Коэффициент	ТГКК Уфа 1	ТГКК Уфа 2	ТСП
А	-1,678	-8,291	-30,420
В	1,087	22,441	70,925
С	550	550	550

Отклонение расчетных значений от экспериментальных значений находится в пределах 0,2%.

Для пеков из ТСП значения температур размягчения образцов, полученных при разных температурах, группируются в одну линию, что также говорит, об однородности сырья.

В целом можно отметить, что образцы, полученные из ТГКК, отличаются более низкими показателями температуры размягчения при одинаковом времени протекания процесса по сравнению с образцами из ТСП, также последние отличаются более быстрым ростом этого показателя.

3.3 Исследование образцов на наличие мезофазы

3.3.1 Образование мезофазы и ее рост

Проведёнными экспериментами подтверждено, что формирования мезофазы в пеке является многостадийным процессом. Так на первой стадии создаются необходимые условия для появления мезофазы, поэтому на снимки поверхности пеков представляют собой однотонный серый фон (Рисунок 3.7). По мере увеличения времени процесса наступала стадия зародышеобразования (Рисунок 3.8), которая характеризуется на снимке наличием маленьких белых блестящих сфер на сером фоне. Для каждого сырья моменту образования зародышей соответствуют свои время и температура, так для ТГКК Уфанефтехим первой пробы достаточно 40 минут, а для второй пробы необходимо 120 минут. При термоллизе ТСП при температуре 380 °С

образование мезофазы начиналось на 140 минуте, а при температуре 400 °С на 60 минуте. В дальнейшем происходит рост этих центров, в результате чего происходит укрупнение сфер (Рисунок 3.9). На следующей стадии происходит коагуляция сфер (Рисунок 3.10). Заключительный этап формирования характеризуется образованием объемной мезофазы за счет коалесценции укрупненных сфер (Рисунок 3.11).



Рисунок 3.7 – Снимок поверхности пека на первой стадии

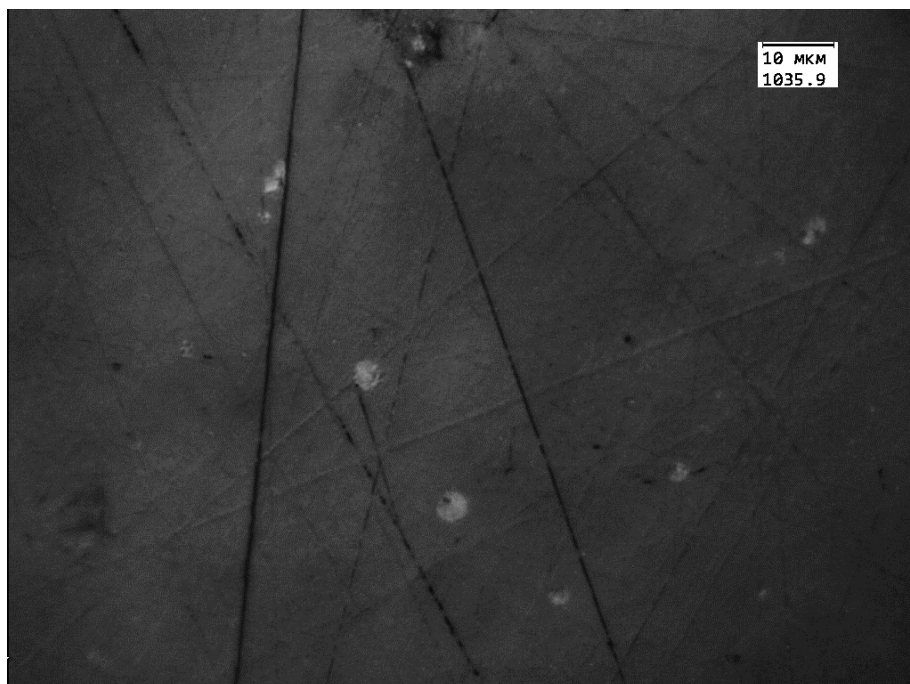


Рисунок 3.8 – Снимок поверхности пека на стадии зародышеобразования

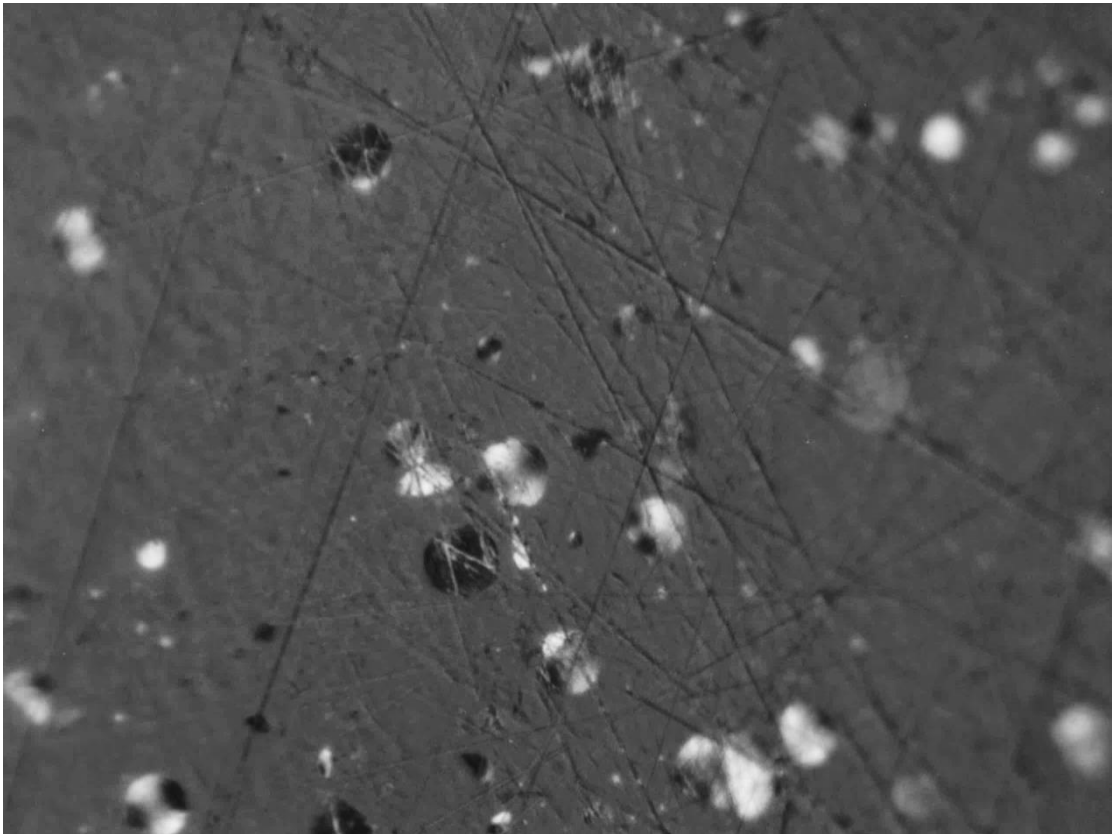


Рисунок 3.9 – Снимок поверхности пека на стадии роста мезофазных сфер

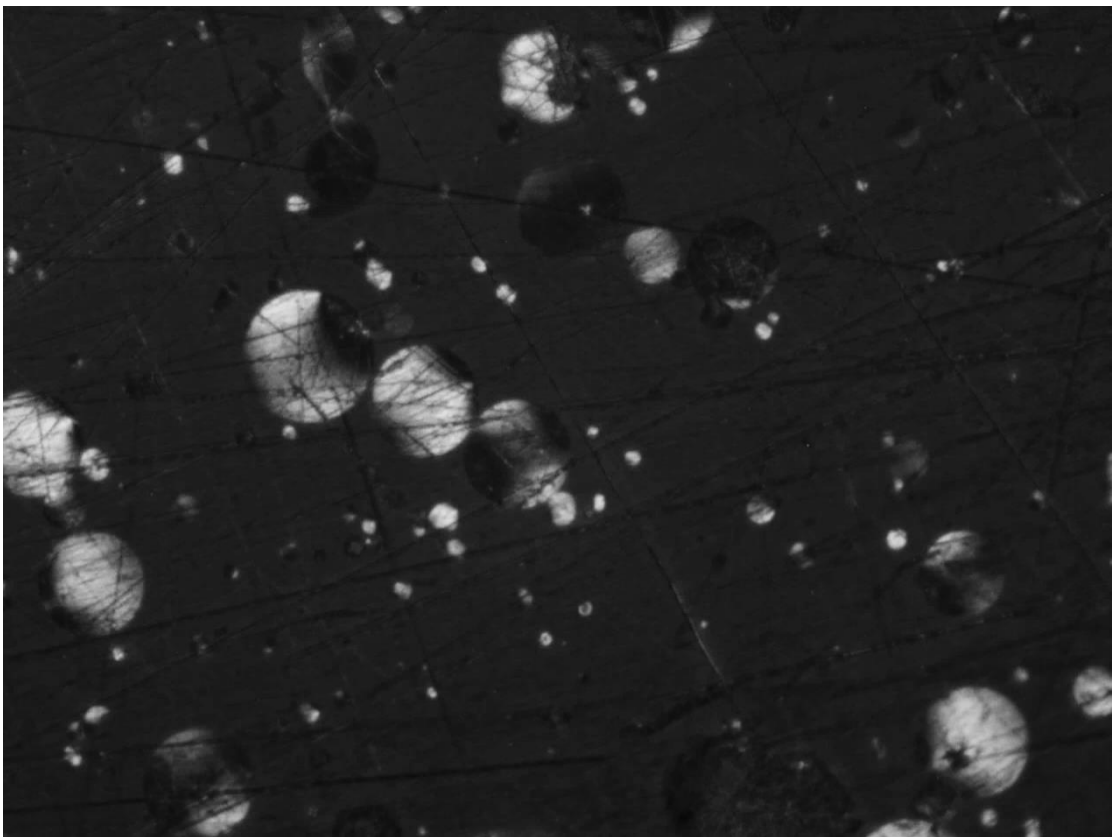


Рисунок 3.10 – Снимок поверхности пека на стадии коагуляции мезофазных сфер

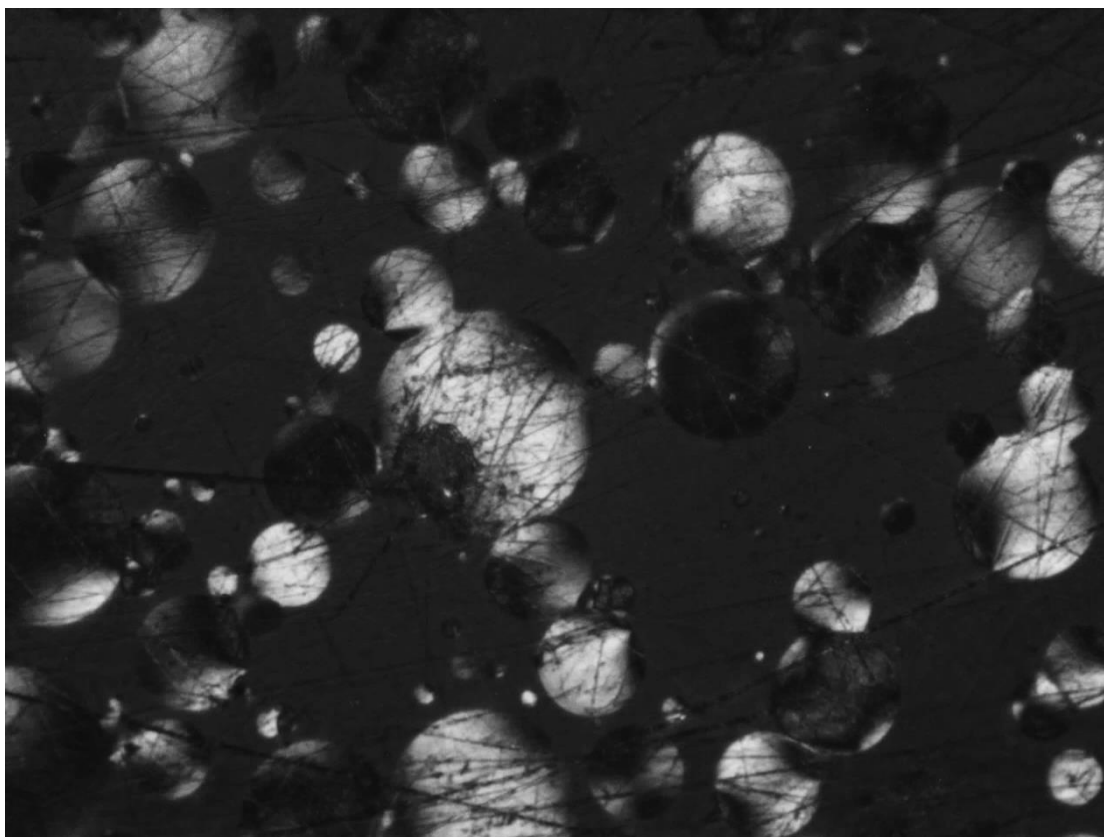


Рисунок 3.11 – Снимок поверхности пека на стадии коалисценции мезофазных сфер

Как показали экспериментальные и литературные данные, что формирование мезофазы протекает как многостадийный процесс, включая физические и химические стадии превращения.

3.3.2 Установление зависимостей количественного содержания мезофазы в пеках

Исследовав все полученные образцы на наличие мезофазы, была получена зависимость количества образующейся мезофазы от времени термолиза для образцов из ТГКК (Рисунок 3.12). Так для ТГКК Уфанефтехим первой пробы наблюдается более крутая зависимость, что говорит о более быстром формировании мезофазы в этом сырье, в отличие от второй пробы. По-видимому, это связано с большим содержанием тяжелых ароматических углеводородов в сырье, которые как правило составляют структурные единицы мезофазы. Также следует отметить, что для

первого сырья максимальное количество мезофазы в пеке составило около 30%, что в 2 раза больше по сравнению со вторым.

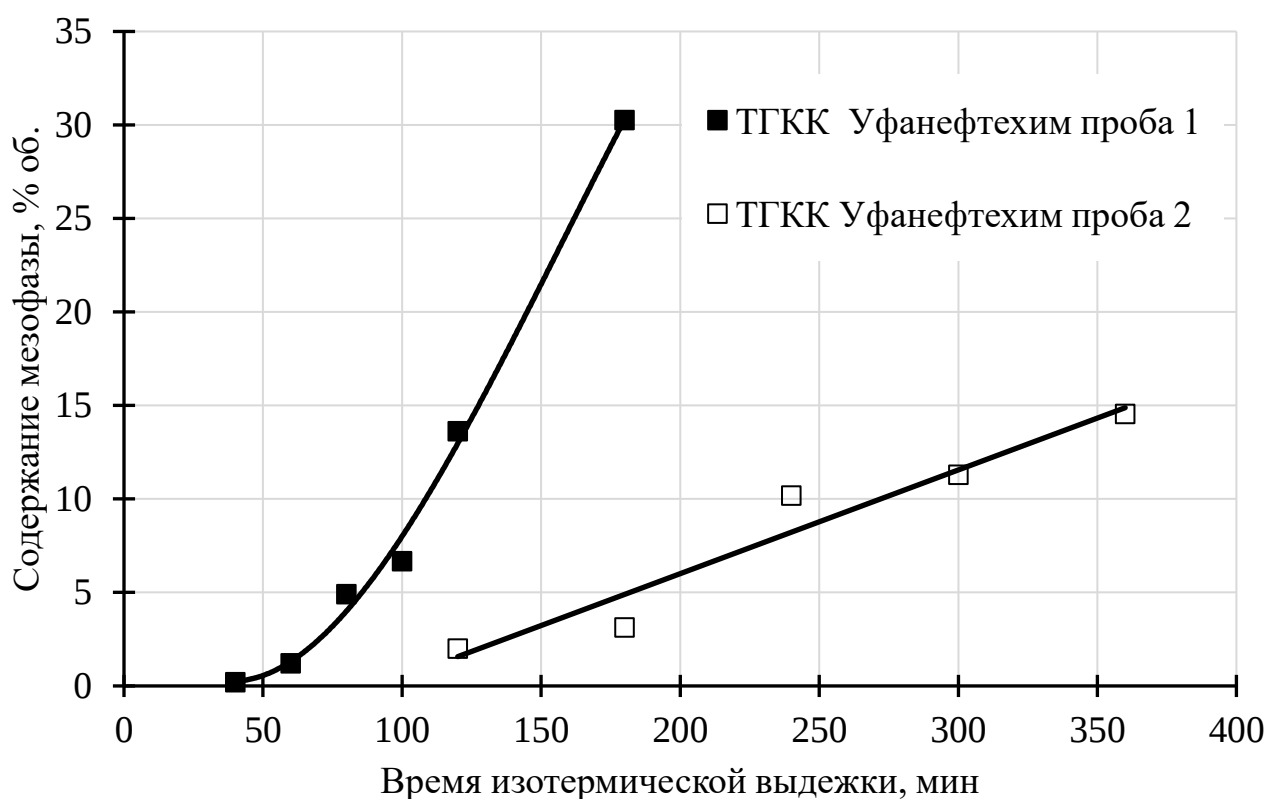


Рисунок 3.12 – График зависимости количества мезофазы от времени изотермической выдержки для пеков из ТГКК

Для пеков из ТСП при температуре процесса 400 °С количество мезофазы увеличивается от 0,5% при 60 минутах до максимального значения в 28% при времени процесса 160 минут (Рисунок 3.13). В то время как при температурах 380 и 390 °С максимально было получено 2 и 6% мезофазы соответственно. Что указывает на значительно большие скорости образования мезофазы с увеличением температуры.

Мезофазные пеки при получении углеродных волокон должны обладать высоким содержанием мезофазы при относительно низкой температуре размягчения, поэтому важной задачей является определение зависимости между этими свойствами пеков (Рисунок 3.14). Как видно из графика, большему количеству мезофазы соответствуют более высокие температуры размягчения (пеки из ТСП). При этом

точки для пеков из ТСП соответствует узкий температурный диапазон (температура около 400 °С) располагаются возле одной линии, которая значительно выше, чем для образцов из ТГКК.

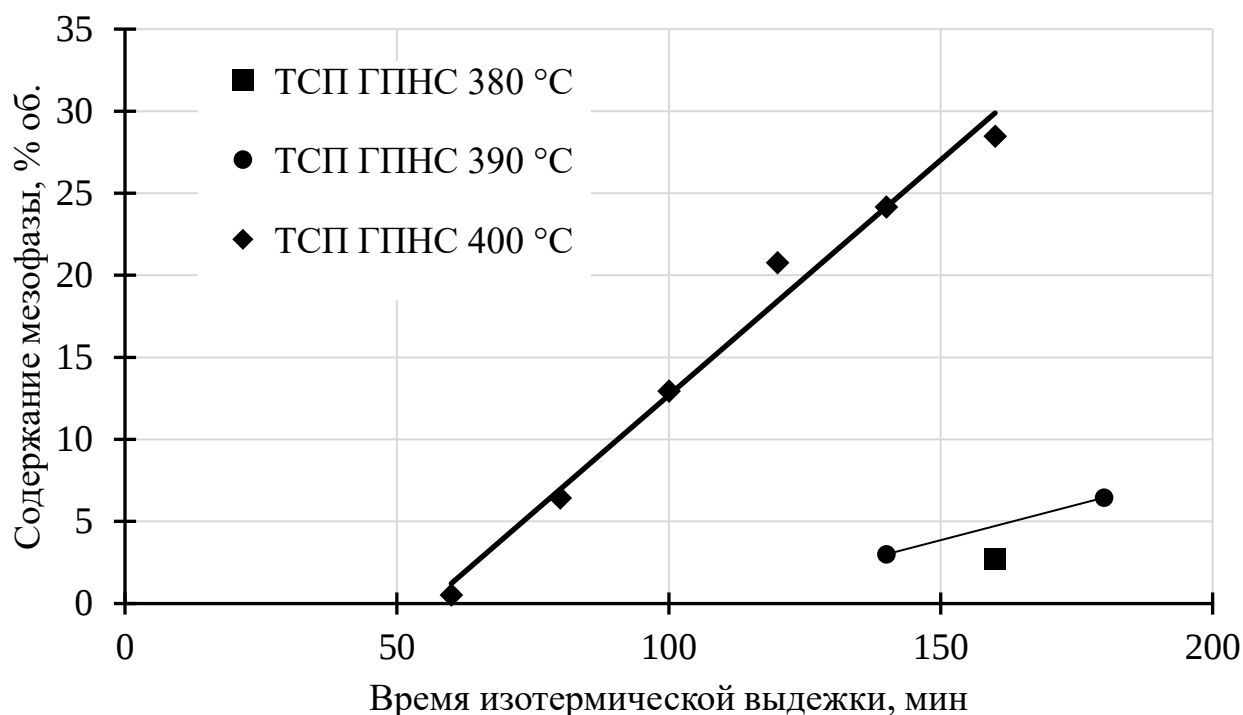


Рисунок 3.13 – График зависимости количества мезофазы от времени изотермической выдержки для пеков из ТСП

Для получения высококачественных углеродных волокон требуются нефтяные пеки с содержанием мезофазы не менее 60%. Таким образом экстраполируя полученные данные, видно, что для пеков из ТСП с увеличением мезофазы температура размягчения будет значительно выше, чем рекомендованный диапазон в 250 – 300 °С. С другой стороны, для пеков из ТГКК этот показатель будет находиться в требуемом диапазоне. Поэтому более перспективным сырьем для получения мезофазных волокнообразующих пеков является ТГКК.

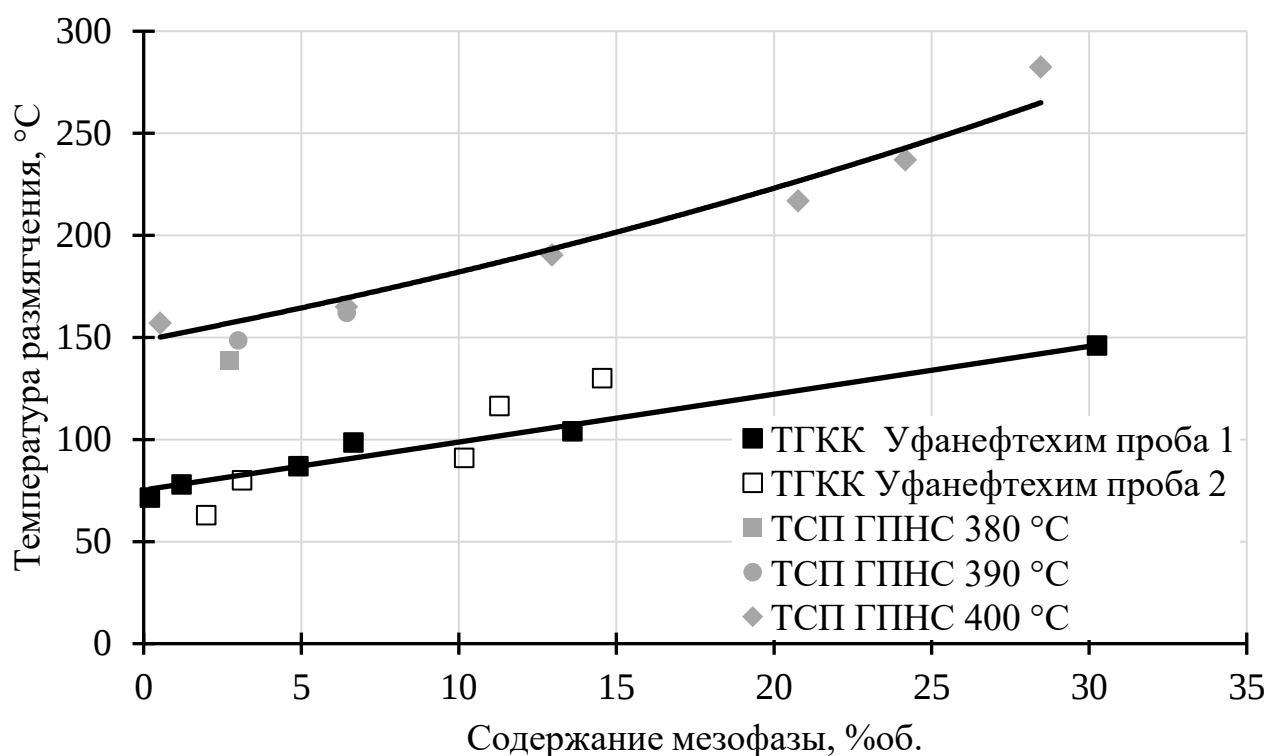


Рисунок 3.14 – График зависимости температуры размягчения пеков от количества мезофазы

3.4 Исследование выхода дистиллята в процессе термолиза при различной продолжительности процесса

На Рисунках 3.15 и 3.16 представлены зависимости выхода дистиллята от продолжительности процесса для ТГКК и ТСП соответственно. Как видно из результатов, количество образующегося дистиллята для ТГКК больше, это связано с большим содержанием фракций, подвергающихся термолизу, в сырье.

Подробнее рассмотрим опыт, в котором проводили термолиз в течение 5 часов при температуре 430 °C. Рассматривая Рисунок 3.17, на котором представлена зависимость выхода дистиллята от времени процесса, наблюдается следующее, что большая часть дистиллята, порядка 85% от общего количества дистиллята, полученного в опыте, образуется на стадии нагрева сырья до температуры процесса.

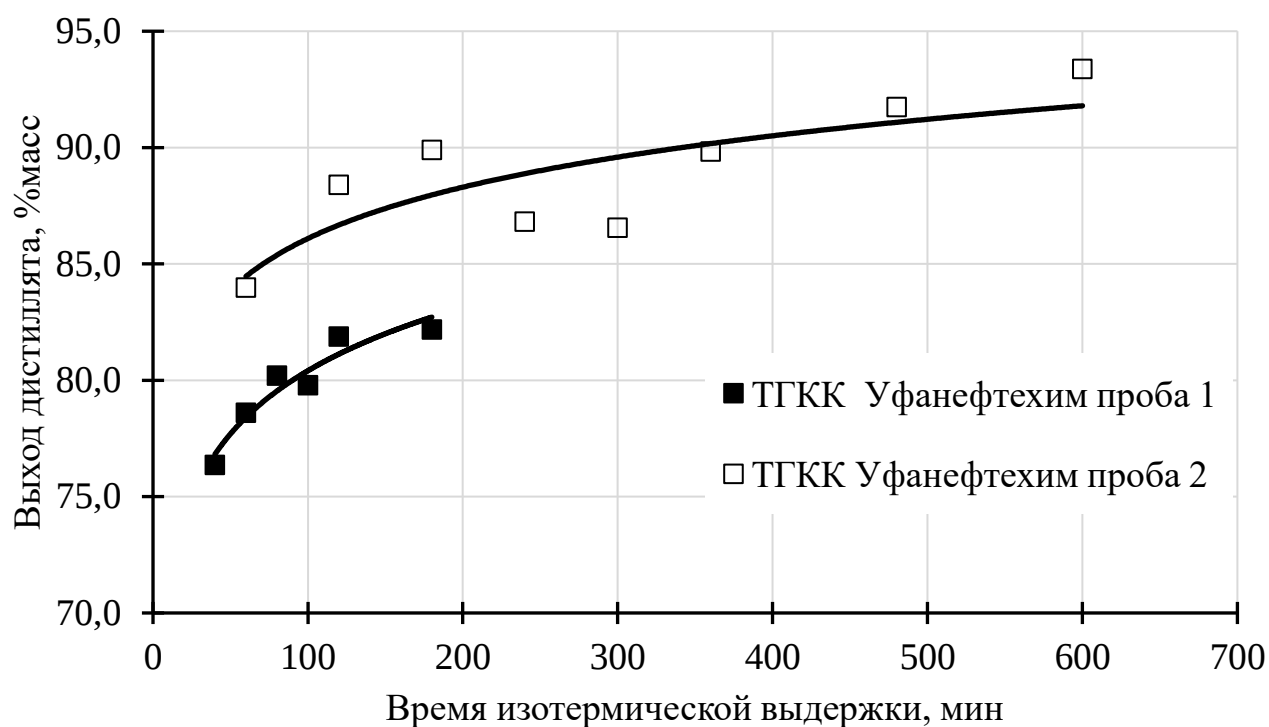


Рисунок 3.15 – График зависимости выхода дистиллята от времени изотермической выдержки для пиков из ТГКК

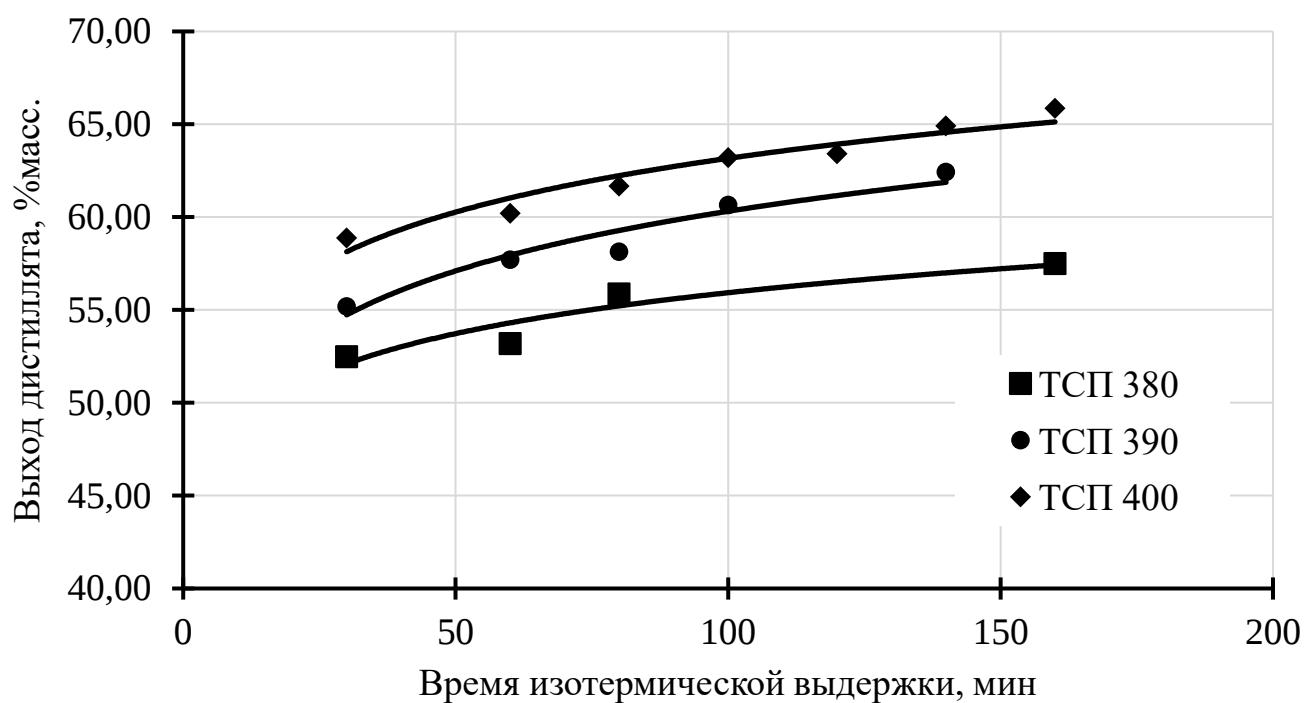
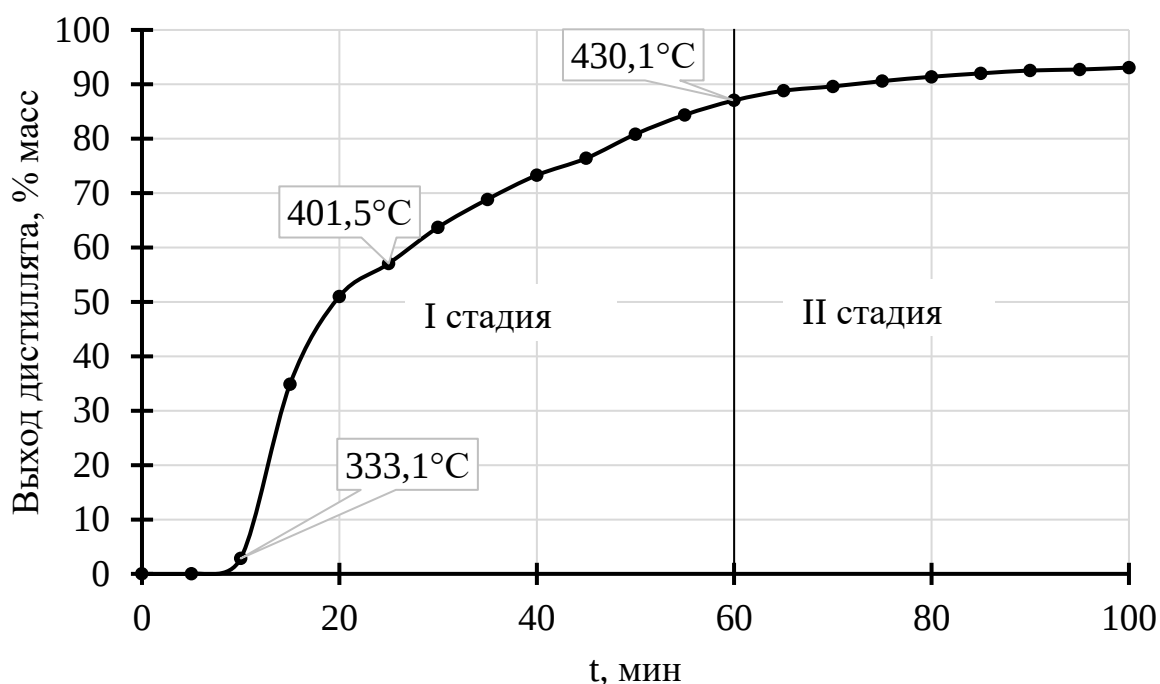


Рисунок 3.16 – График зависимости выхода дистиллята от времени изотермической выдержки для пиков из ТСП

Выделение дистиллята начинается при температуре 300 °С, что соответствует началу кипения тяжелого газойля каталитического крекинга. По характеру наклону кривой, также видно, что во временном промежутке от 10 до 15 минут, что соответствует температурному интервалу от 333,1 до 401,5 °С, происходит наиболее быстрое выделение дистиллята. После чего происходит замедление выделение дистиллята. Скорость его образования падает от 1,5 до 0,8 г/мин. Непосредственно во время термоллиза образуется значительно меньше дистиллята.



I стадия – нагрев сырья; II стадия – термоллиз

Рисунок 3.17 – График зависимости выхода дистиллята от времени

Высокий выход дистиллята при нагреве сырья указывает на протекание процесса испарения низкомолекулярных соединений из реакционной смеси. Поэтому с целью увеличения выхода пека целесообразно провести предварительную разгонку сырья, либо проводить процесс под давлением, но для этого требуется специальное оборудование.

3.5 Исследование термолита фракций ТГКК

3.5.1 Материальный баланс разгонки тяжелого газойля каталитического крекинга

Для изучения процесса термолита узких фракций ТГКК провели вакуумную ректификацию с получением следующих фракций: н.к. – 380 °С; 380 – 450 °С и 450+ °С. Материальный баланс процесса представлен в Таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Материальный баланс процесса вакуумной ректификации

Компонент	г	% масс
<i>Взято</i>		
1 ТГКК	1030	100,00
Итого	1030	100,00
<i>Получено</i>		
1 фракция н.к. – 380 °С	225	21,84
2 фракция 380 – 450 °С	505	49,03
3 фракция 450+ °С	224	21,75
4 потери	76	7,38
Итого	1030	100,00

3.5.2 Материальный баланс процесса термолита фракций ТГКК

Полученные узкие фракции тяжелого газойля каталитического крекинга, полученные при вакуумной перегонке, подвергли термолиту, для выяснения влияния фракционного состава сырья на количество и качество продукта. Процесс проводили при температуре 430 °С в течение 5 часов.

При термолите ТГКК фракции н.к. – 380 °С выход пека составил 0 %, т.е. все сырье подверглось перегонке. Поэтому применение данной фракции не подходит для получения нефтяного пека.

При термолизе фракции ТГКК 380-450 °С выход дистиллята составил 95%. Полученный продукт в основном представлял собой черный налет на поверхности стенки реактора и его выход составил 2%. Впрочем, можно отметить, что данная фракция ведет себя во много схоже с ТГКК фракции н.к. – 380 °С, и в результате процесса происходит в основном перегонка сырья нежели термополиконденсация с образованием пека. Следовательно, данная фракция малопригодна для получения мезофазных пеков.

В Таблице 3.5 представлен материальный баланс термолиза ТГКК фракции 450+ °С. Из которой видно, что при изотермической выдержке выход нефтяного пека составил 52,72% масс., а выход дистиллята 38,51% масс. В отличие от двух других фракций образуется значительное количество пека, поэтому наилучшим сырьем для получения мезофазных пеков является фракция ТГКК 450+ °С, которая обеспечит максимальный выход готового продукта.

Таблица 3.5 – Материальный баланс процесса термолиза ТГКК фракции 450+ °С

Компонент	г	% масс
<i>Взято</i>		
1 ТГКК фракции 450+ °С	119,70	100,00
Итого	119,70	100,00
<i>Получено</i>		
1 Газы + потери	10,50	8,77
2 Дистиллят	46,09	38,51
3 Нефтяной пек	63,11	52,72
Итого	119,70	100,00

Как показали эксперимент и расчеты исходя из плотностей мезофазы и пека содержание мезофазы в пеке из ТГКК составит 11,5% масс., для ТГКК фракции 450 °С и выше – 12,8% масс. Тогда на 100 г ТГКК количество полученной мезофазы составляет 0,55 г (0,55% масс). В то время как для ТГКК фракции 450 °С и выше с

учетом вакуумной перегонки выход мезофазы составляет 1,47 г на 100 г (1,47% масс.) взятого ТГКК.

Таким образом, для получения мезофазного пека из ТГКК требуется предварительная отгонка сырья до температуры 450 °С.

3.6 Концентрирование мезофазы

3.6.1 Распределение мезофазы в пеке по высоте реактора

Для изучения поведения мезофазы в процессе ее получения была проведена серия опытов в изотермическом режиме и различном времени процесса. На Рисунке 3.18 представлено результаты количественного исследования мезофазы для образцов из ТГКК при температуре 430 °С и времени 3 и 5 часов. Количество мезофазы в образцах составляло 3 и 11% соответственно.

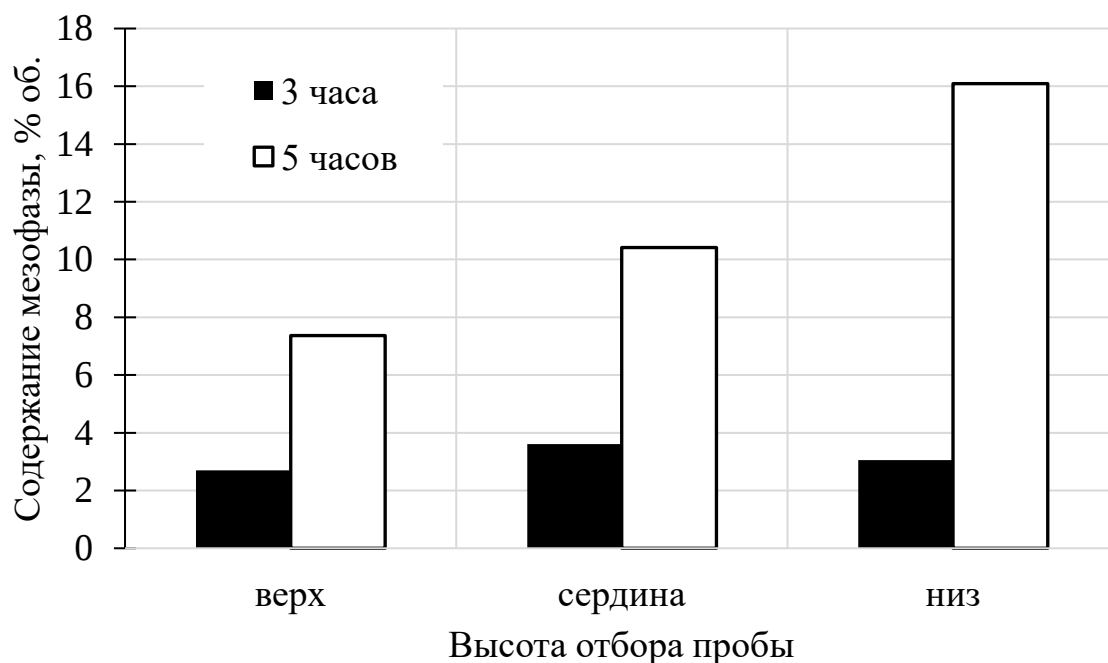


Рисунок 3.18 – Зависимость содержания мезофазы в пеке от высоты реактора

Из графиков видно, что для трехчасового образца мезофаза равномерно распределена по всему объему пека и находится на уровне 3%, в отличие от второго образца в котором количество мезофазы увеличивается сверху вниз. Так в верхней части содержится 7%, а в нижней 16%.

Такое распределение позволяет говорить о протекании осаждения мезофазы в реакторе при более длительном проведении процесса. Данный процесс протекает за счет большей плотности мезофазы по сравнению с изотропным пеком.

3.6.2 Осаждение мезофазы под действием силы тяжести

Процесс осаждения проводили при температуре 300 °С в течение 3 часов. Выбор такой температуры связан, во-первых, с необходимостью перехода пека в текучее состояние, во-вторых, для предотвращения протекания реакций уплотнения пека.

На Рисунках 3.19 – 3.23 представлены результаты исследования пека до и после осаждения. Так на Рисунке 3.19 представлен исходный образец пека, который подвергался осаждению, как видно из рисунка мезофаза распределена во всем объеме пека.

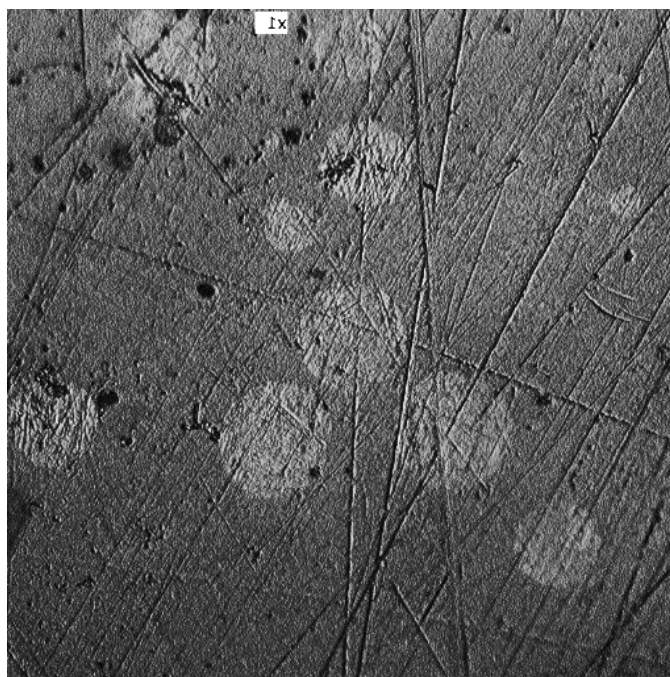


Рисунок 3.19 – Исходный образец пека

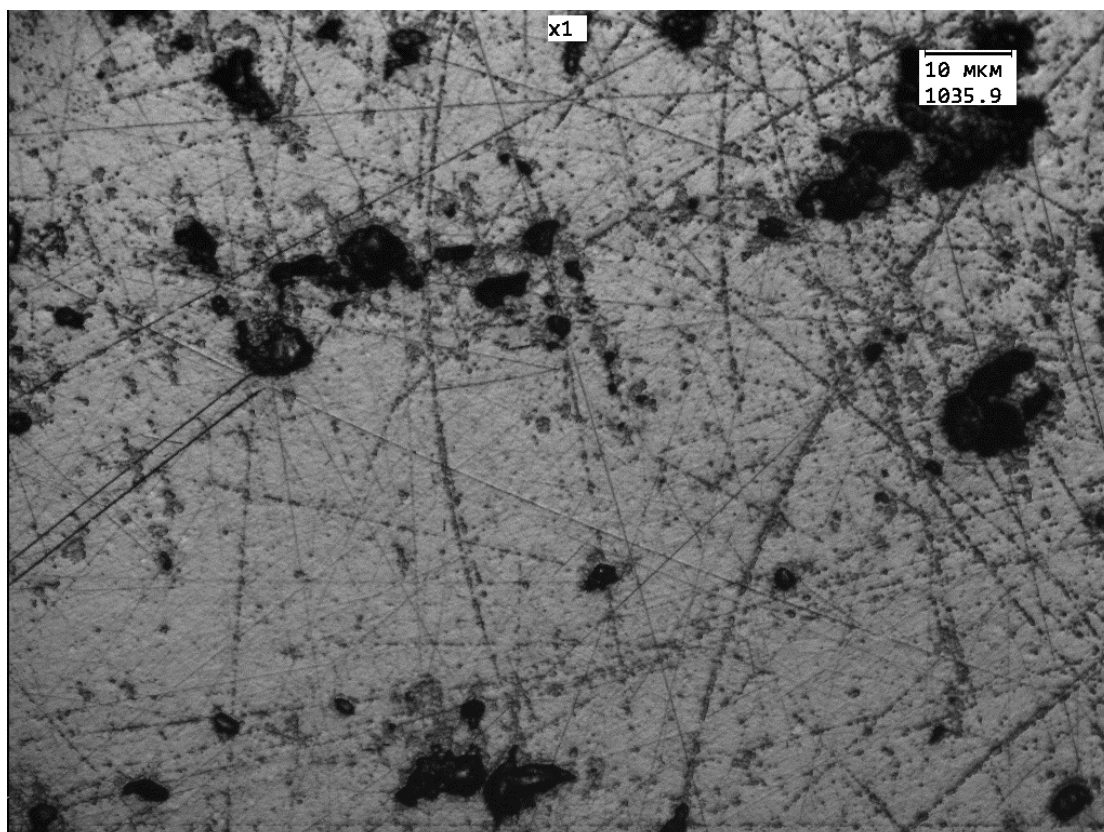


Рисунок 3.20 – Поверхность верхней части образца

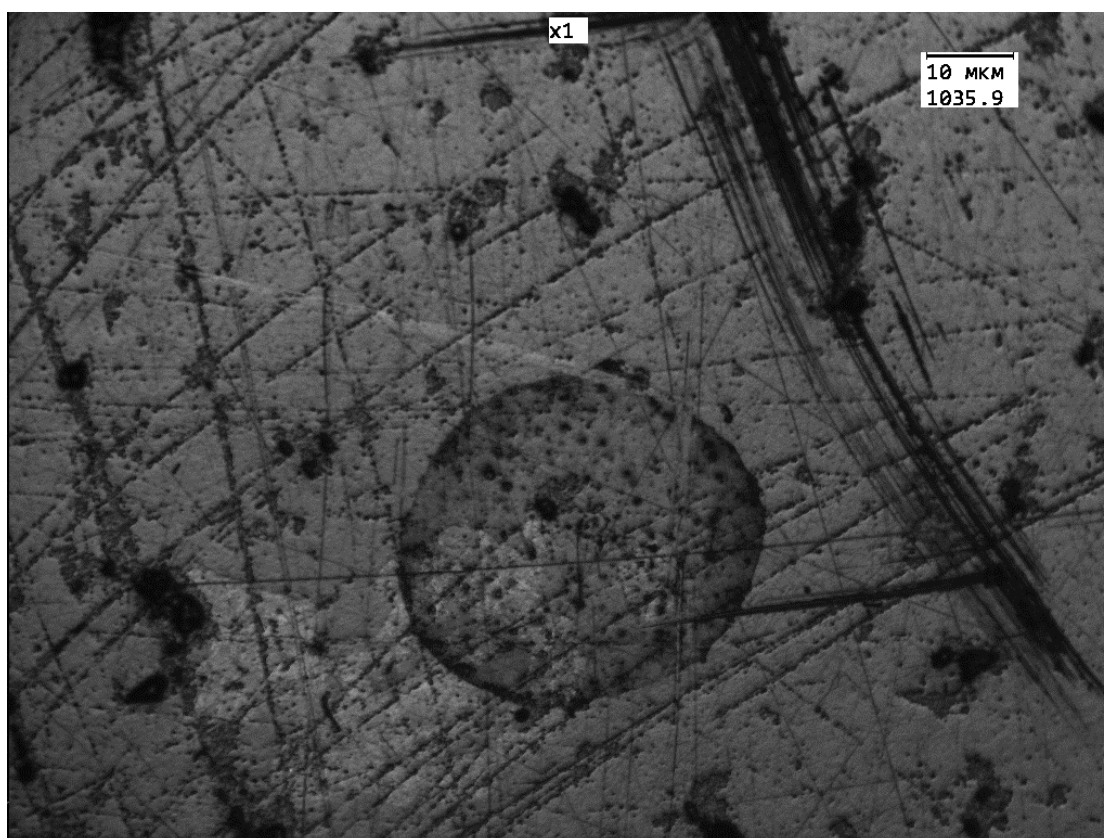


Рисунок 3.21 – Поверхность средней части образца

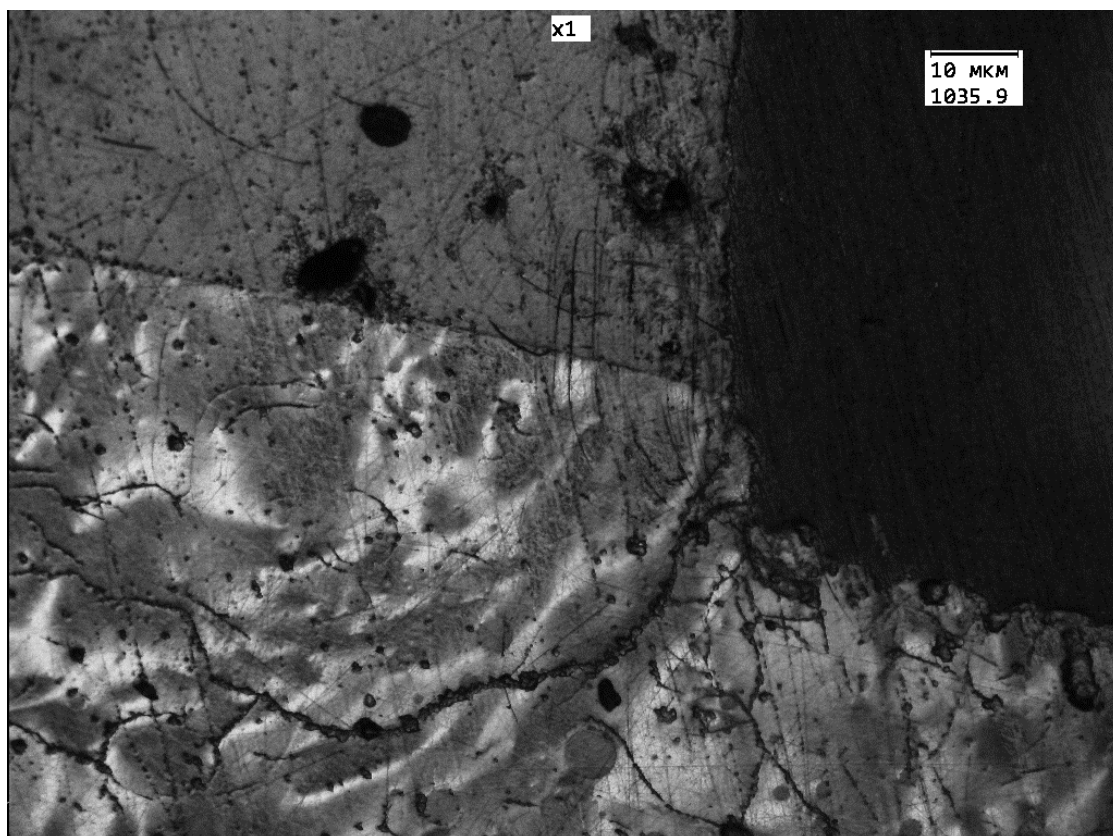
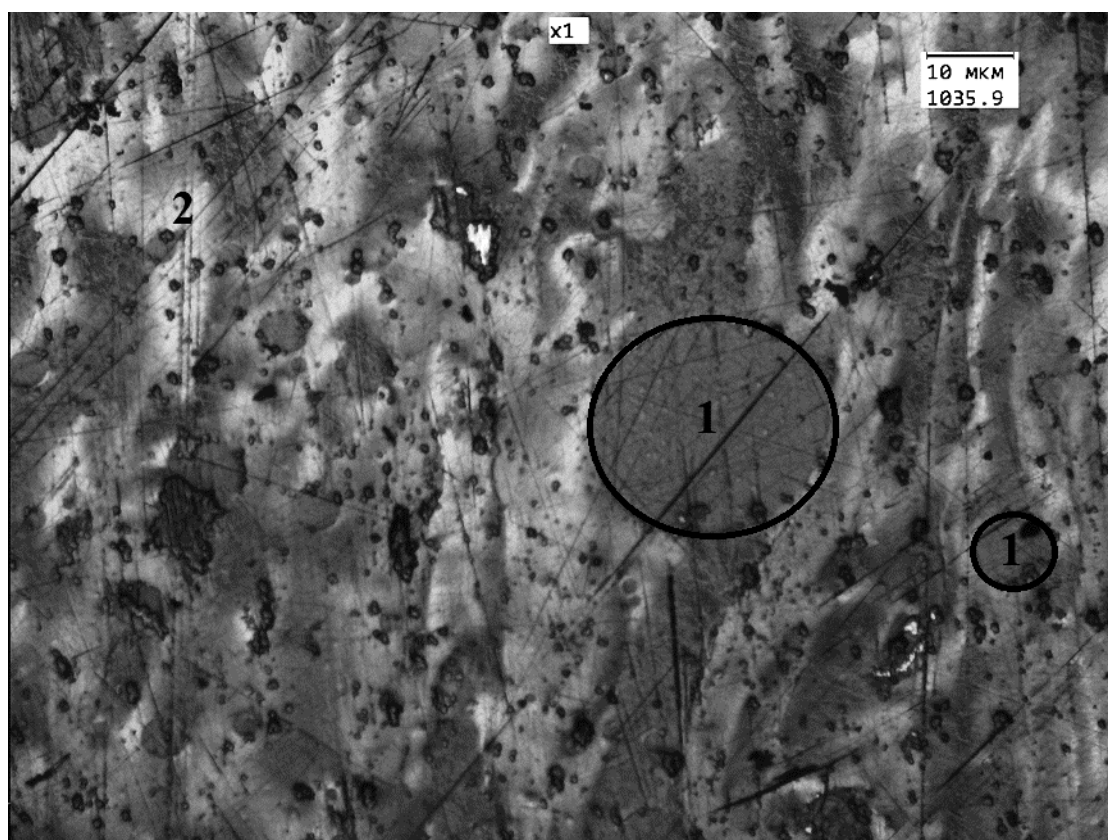


Рисунок 3.22 – Поверхность нижней части образца



1 – Изотропные включение; 2 – Общий фон (мезофаза)

Рисунок 3.23 – Снимок мезофазы

Рисунок 3.20 представляет собой микрофотографию с поверхностью характерной для верхних двух слоев, на которых не наблюдается мезофазы. На Рисунке 3.21 представлен снимок для третьего слоя образца, на котором наблюдается малое количество мезофазы, которая окружена изотропным пеком. Для нижней же части образца видно четкую границу между изотропной частью пека и мезофазой, которую видно на Рисунке 3.22. Подробнее изучив снимки пека с мезофазой были найдены включения изотропной части (Рисунок 3.23).

В Таблице 3.6 представлены сравнительные результаты исходного и осажденного пека. Из которых видно, что температура размягчения для верхнего слоя имеет немного меньшее значение, чем для исходного образца. Это связано с переходом мезофазы в более низкие слои. Для третьего и четвертого слоев температура размягчения увеличилась до 90 и 110 °С соответственно. Мезофаза же подвергалась осаждению и практически полностью перешла в нижний слой, о чем свидетельствуют нулевые показатели в двух верхних слоях и малое количество в третьем слое. Нижний же слой представляет собой сплошные слои мезофазы и изотропного пека с четкой границей раздела.

По результатам опытов видно, что для получения 100% мезофазы выбранных параметров процесса осаждения недостаточно. Поэтому повторно были проведены опыты в течение 5 часов, в которых удалось получить 100% мезофазу.

Таблица 3.6 – Сравнительная характеристика образцов пека до и после осаждения

Образец	Температура размягчения, °С	Содержание мезофазы, % об.
Исходный пек	85	20
1 (верхний слой)	80	0
2	83	0
3	90	2
4 (нижний слой)	110	90

Таким образом, имеется возможность концентрирования мезофазы за счет более длительного пребывания сырья в реакторе, но при более низких температурах

(порядка 300 °С). Наряду с этим, показывает, что по мере образования мезофазы происходит ее укрупнение и осаждение. Что дает возможность использовать специальное оборудование и разделять мезофазу центробежным осаждением.

3.7 Применение побочного изотропного нефтяного пека

В данном разделе рассматривается возможность использования отделенной изотропной части пека в качестве связующего и в качестве нефтяной спекающей добавки (НСД).

3.7.1 Использование изотропного пека как связующего для получения адсорбентов

Одним из возможных направлений реализации изотропного нефтяного пека является использование его в качестве связующего при получении гранулированных углеродных адсорбентов. Они представляют собой высокопористые углеродистые материалы, которые широко используются в промышленности для очистки воды, воздуха, а также удаления загрязняющих веществ из дымовых газов. Их получают путем смешения наполнителя со связующим с последующей формованием получившейся заготовки.

В качестве наполнителя использовался активированный нефтяной кокс, полученный методом химической активации щелочью КОН с различным соотношением. Выход продукта на исходный кокс составил: для соотношения КОН:кокс = 2:1 – 71,21% масс.; для 4 к 1 – 61,75% масс. Снижение выхода продукта во втором случае обусловлено большей потерей массы кокса, вызванной более активной реакцией щелочи с сырьем из-за её большего количества.

На Рисунке 3.24 представлены графики зависимостей выхода продукта от содержания пека при получении гранул активированного кокса. В начальной части каждой линии этот показатель выше и незначительно снижается с добавлением пека. Это связано с выделением летучих веществ из связующего в процессе карбонизации.

При этом из рисунка видно, что выход гранул больше для активированного кокса в соотношении 4 к 1. Данный эффект можно объяснить следующим образом. В образцах с большим содержанием КОН величина адсорбции компонентов связующего в микропорах также выше. По-видимому, в сорбированном состоянии выход кокса в результате карбонизации из данных веществ больше, что приводит к картине, изображенной на рисунке.

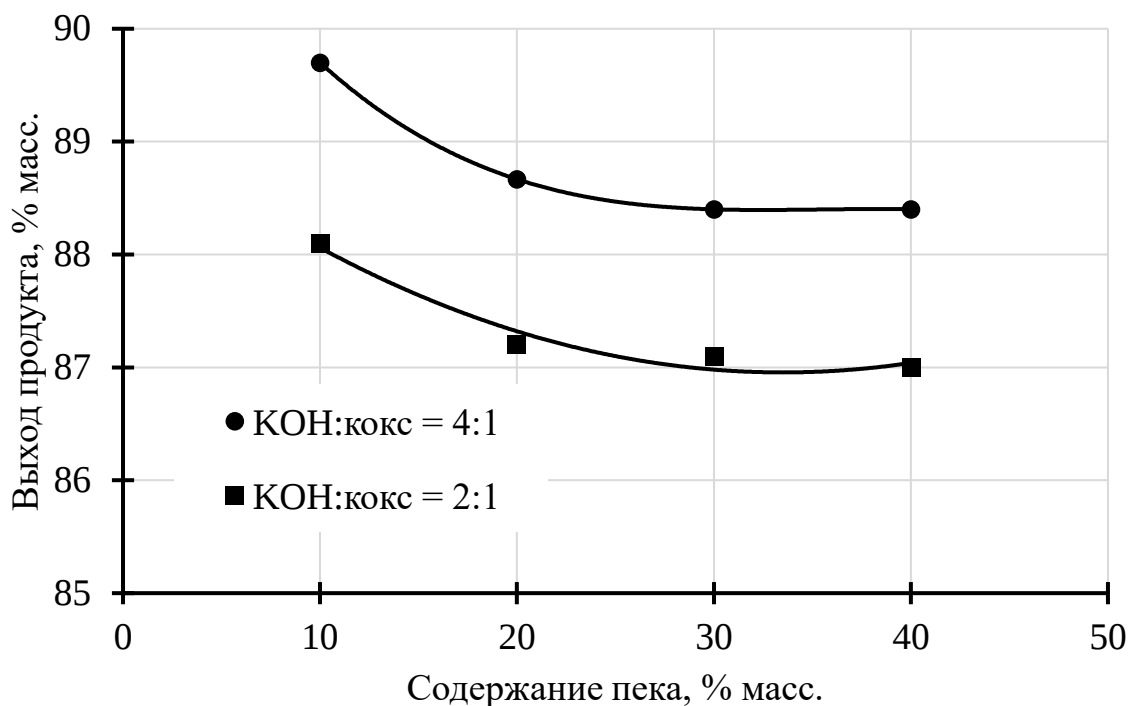


Рисунок 3.24 – График зависимости выхода продукта от содержания пека в гранулах активированного кокса

Гранулированный активированный кокс получали по приведенной методике в разделе 2.7.3. Для гранул адсорбента были получены изотермы адсорбции бензола (Рисунок 3.25). Как видно из графика изотермы для образцов с соотношением КОН:кокс = 4:1 располагаются выше, что говорит об их большей адсорбционной способности. С точки зрения соотношения наполнитель-связующее большей поглощающей способностью обладают гранулы с соотношением 90:10.

Для определения удельной поверхности по БЭТ провели преобразование полученных изотерм с последующей их обработкой (Рисунок 3.26).

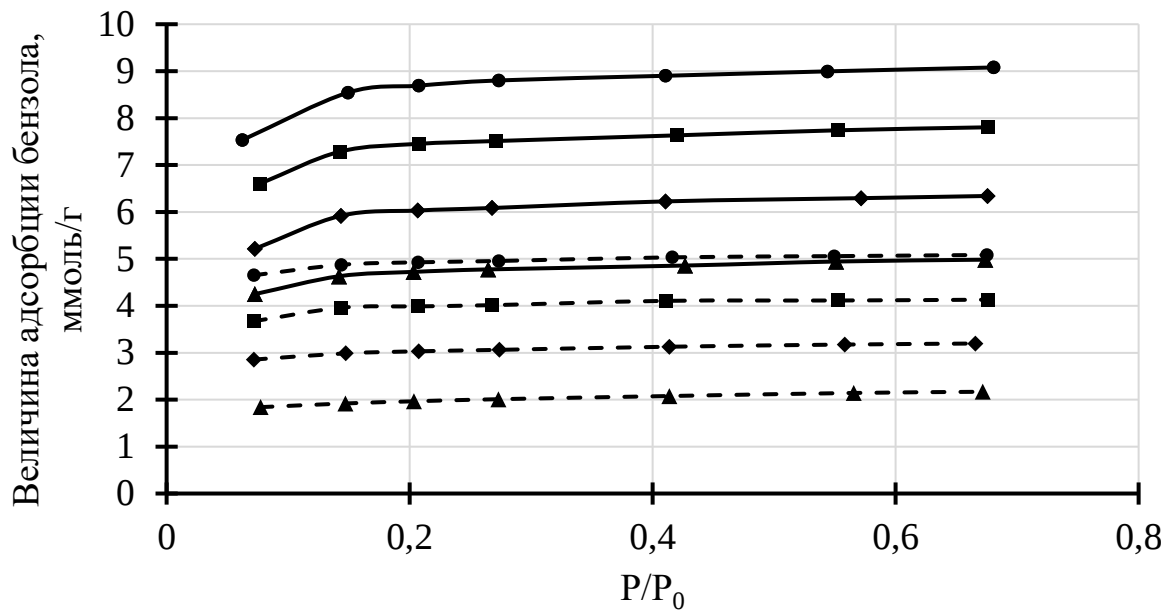


Рисунок 3.25 – Изотермы адсорбции на гранулированном активированном коксе

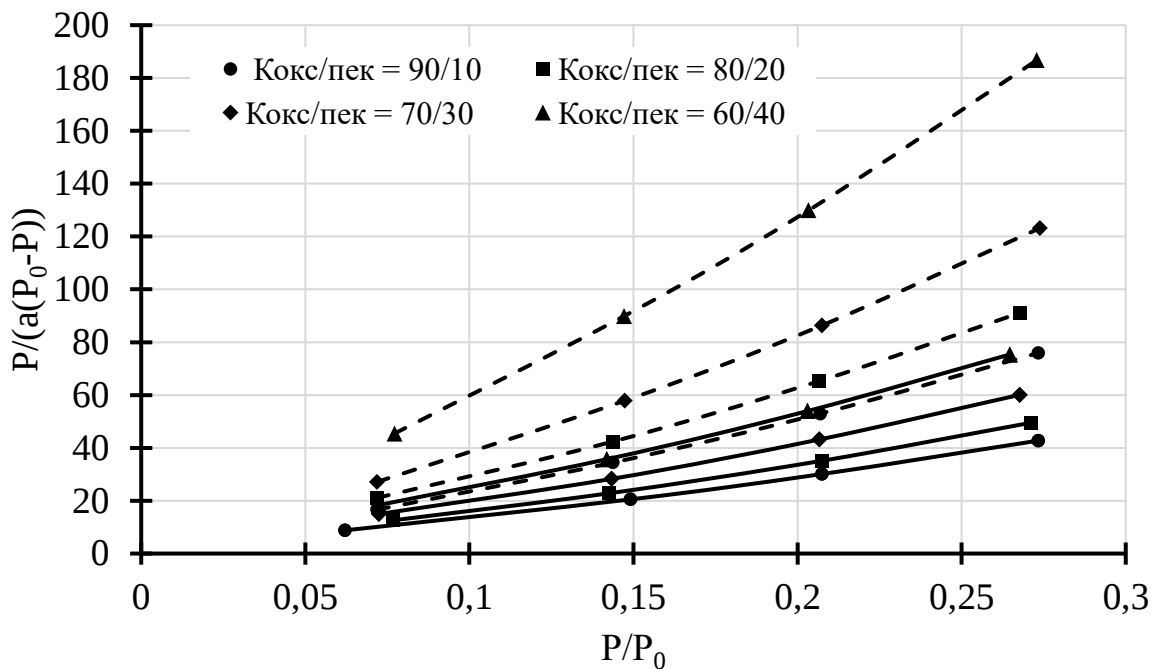


Рисунок 3.26 – Преобразованная изотерма адсорбции по БЭТ

На Рисунке 3.27 представлены графики зависимости удельной поверхности по БЭТ образцов от содержания пека в смеси с активированным коксом. Данные приведены для полученных образцов, а также образцов сравнения, полученных на основе более традиционного связующего – нефтяным пеком из гудрона [151].

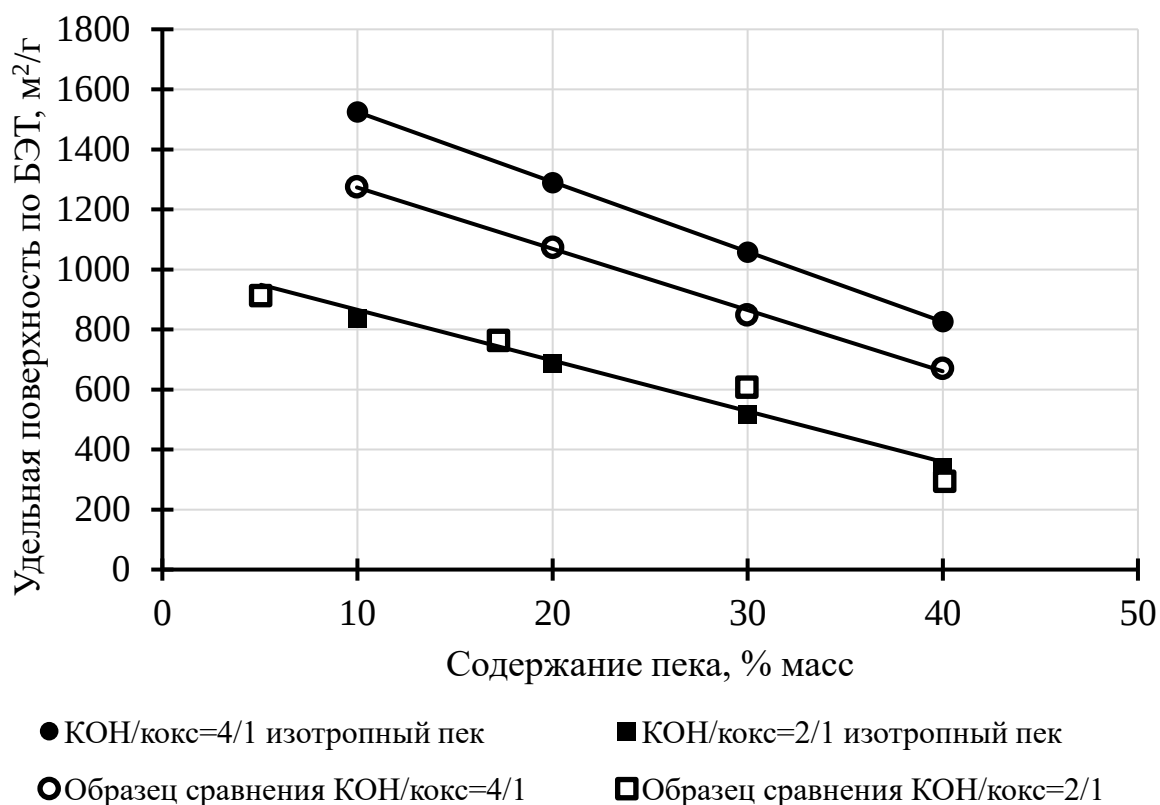


Рисунок 3.27 – График удельной поверхности по БЭТ

Из рисунка видно, что во всех случаях удельная поверхность полученных гранул уменьшается с увеличением связующего в композиции. Величина падения поверхности составляет около 2-3 раз. Это связано, во-первых, с уменьшением количества активированного кокса в гранулах, во-вторых, с частичной блокировкой пор адсорбента связующим.

Также сравнивая гранулы с образцами, полученными в работе [151], видно, что для серий образцов 2/1 точки группируются в одну прямую линию, в отличие образцов 4/1. Прямая для наших образцов располагается выше, что говорит о их большей поверхности. По-видимому, это связано с тем, что изотропный пек обладает

более легким фракционным составом, о чем говорит более низкая температура размягчения. И как следствие на стадии карбонизации он в меньшей степени блокирует поры наполнителя.

Из Рисунка 3.25 видно, что изотермы относятся к первому типу, которые характерны для микропористых твёрдых тел с малоразвитой внешней поверхностью. Поэтому в качестве оценочной характеристики таких адсорбентов используется объем микропор. Для этого проведем преобразование изотерм по α_s методу (Рисунок 3.28). После их обработки была получена зависимость объема микропор от содержания пека в гранулах, представленная на Рисунке 3.29.

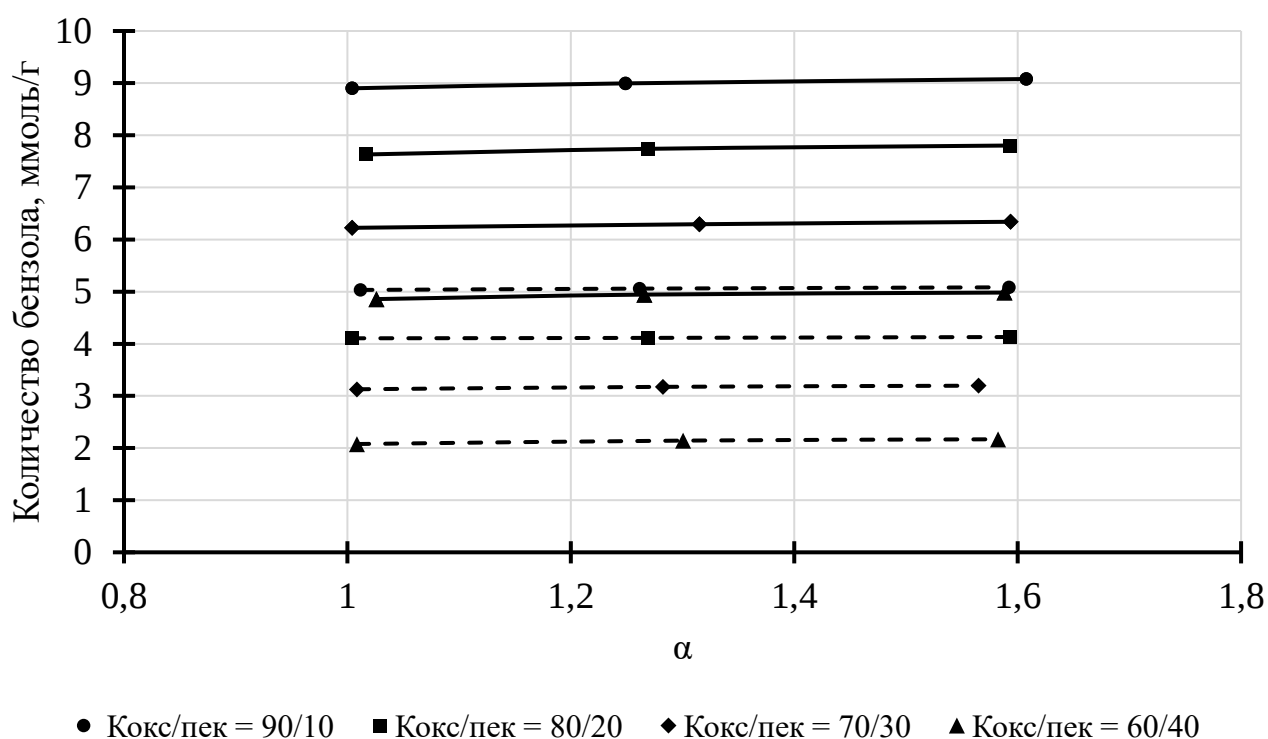


Рисунок 3.28 – Преобразованная изотерма адсорбции по α_s методу

Кривые имеют такой же характер, как и для поверхности по БЭТ и для полученных образцов объем микропор составил от 0,2 до 0,75 см³/г. Для образцов, изготовленных на основе коксового наполнителя с соотношением щелочи 4:1 объем микропор составил от 0,4 до 0,75 см³/г, что соответствует активным маркам углей, типа СКТ и СКТ-3.

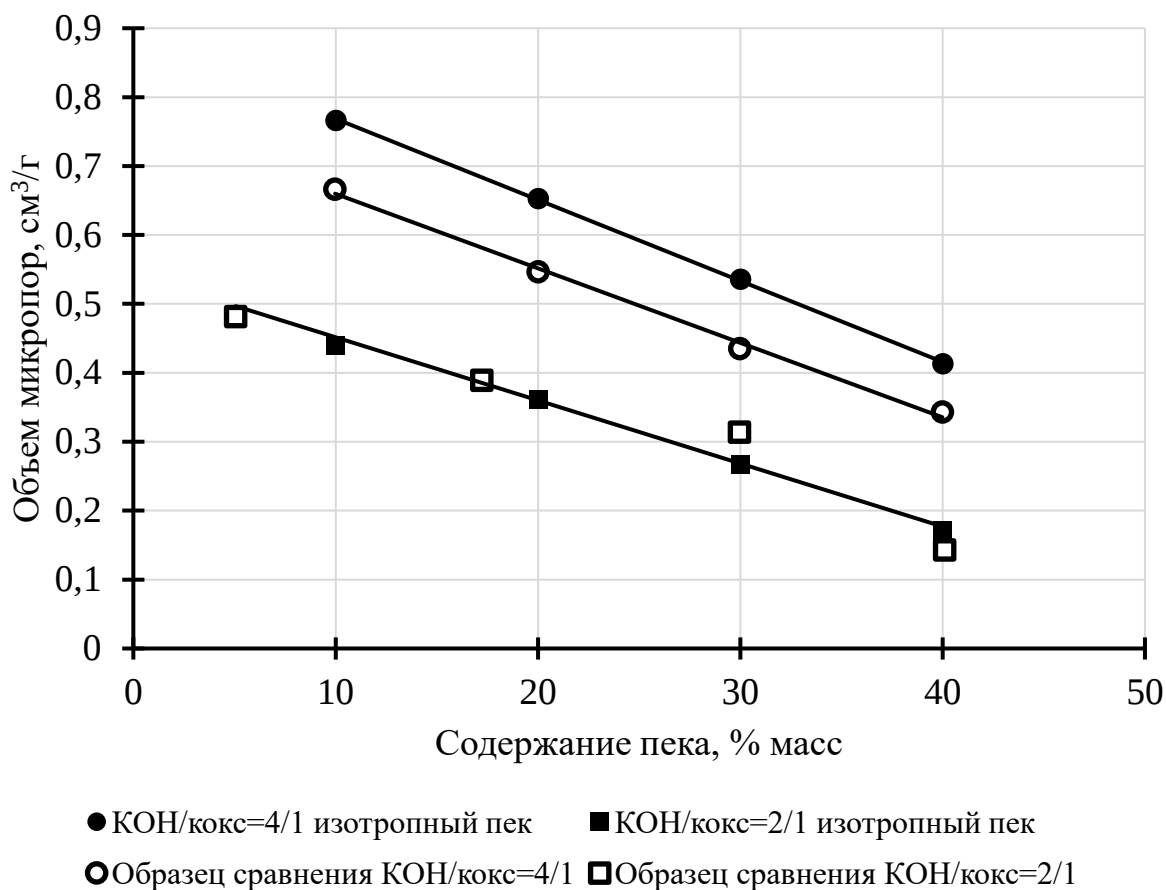


Рисунок 3.29 – График зависимости объема микропор от содержания пека в гранулах

Еще одним очень важным параметром является прочность гранулированного адсорбента. С помощью прочномера ПК-1 определили этот показатель для полученных гранул. Установлено, что с увеличением содержания пека от 10 до 40% прочность гранул возрастает от 0 до 1,33 МПа. За критерий оценки достаточной прочности примем вес слоя гранул высотой 10 метров, тогда предельное значение прочности составит около 0,04 МПа.

По результатам исследования установлено, что в качестве связующего можно использовать изотропный нефтяной пек, который образуется в качестве побочного продукта при получении мезофазных нефтяных пек. Обнаружено, что с увеличением связующего с 10 до 40% удельная поверхность по БЭТ снижается примерно в 2-3 раза. Однако, относительно низкая прочность полученных гранул ограничивает их область применения только в лабораторных условиях [154].

3.7.2 Использование изотропного пека как нефтяной спекающей добавки

Другим целесообразным способом использования изотропного пека является применение его в качестве нефтяной спекающей добавки для получения коксовых брикетов с целью утилизации коксовой мелочи. Брикетирование представляет собой процесс превращения бросовых мелкозернистых фракций в конечный целевой продукт – брикет, который обладает заданными геометрическими и механическими свойствами. Брикетирование проводится при невысоком давлении от 0,15 до 0,25 МПа с введением специальной добавки – связующего. Задача которого состоит с повышением температуры переходить в вязко-текучее состояние и обволакивать частицы наполнителя, а при температуре карбонизации, около 850 °С, образовывать прочные углеродные связи. В качестве органических связующих используются каменноугольные и нефтяные пеки. Применение первых ограничивается ввиду их высокой канцерогенности, из-за чего полученные продукты, оказывают негативное влияние на людей и окружающую среду. Нефтяные пеки для этого процесса, как правило, получают из гудрона. Поэтому целью исследования является установление возможности использования изотропного нефтяного пека из ТГКК, получаемого на стадии отделения мезофазы, в качестве связующего при получении коксовых брикетов.

Для приготовления брикетов в качестве наполнителя использовалась фракция менее 1 мм нефтяного кокса марки Б, а также два вида связующего: изотропный пек, полученный из ТГКК, и нефтяной пек, полученный из тяжелых нефтяных остатков (ТНО), а именно из гудрона. Прочность брикетов определяли по методу Рога, для этого кокс и пек смешивались с различным соотношением, прессовались и карбонизовались при температуре 850 °С в течение 15 минут, с последующей проверкой на истирание.

На основании проведенных исследований были получены зависимости спекаемости по Рога от содержания пека из гудрона и ТГКК в смеси с коксовой мелочью марки Б (Рисунок 3.30) [155].

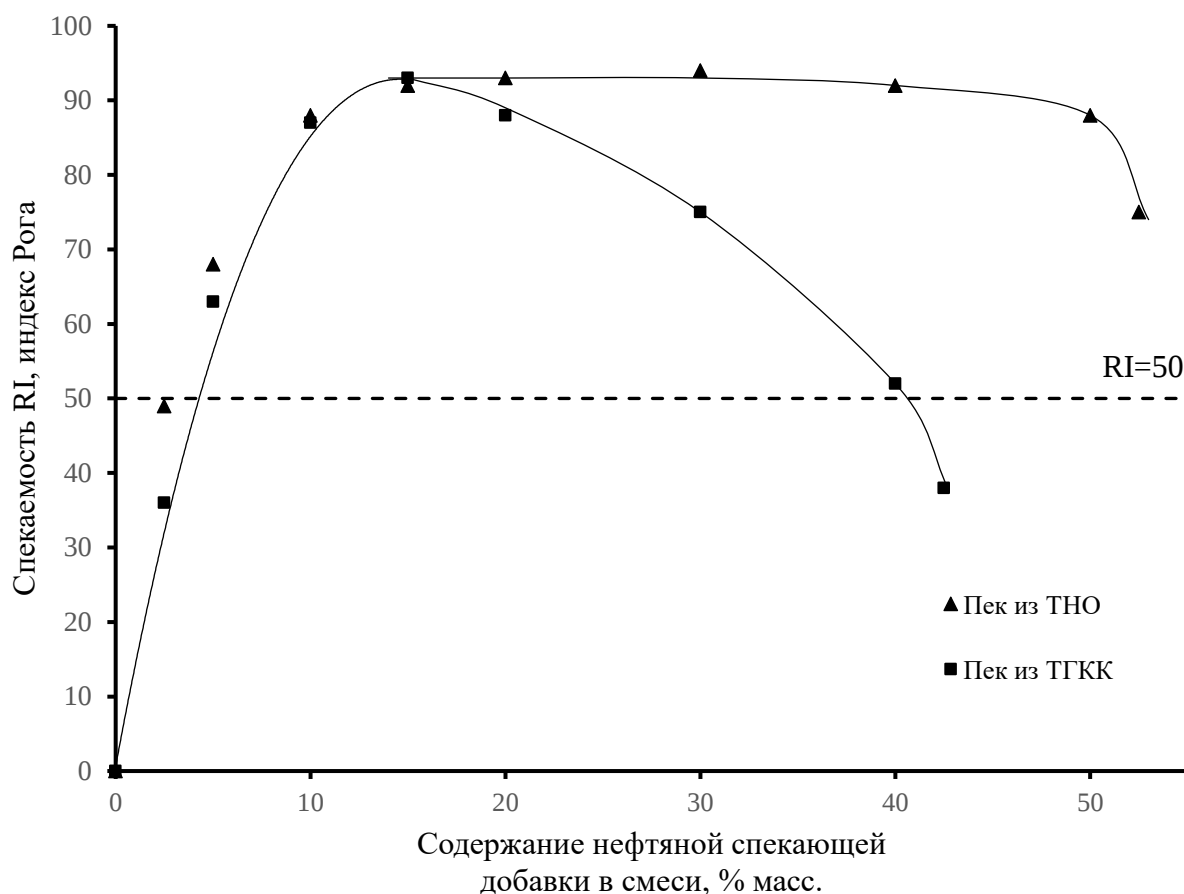


Рисунок 3.30 – Зависимость спекаемости по Рога от содержания пека, полученного из гудрона и ТГКК в смеси с коксовой мелочью марки Б

Анализ представленных на Рисунке 3.30 данных показывает, что брикетируемый образец из кокса марки Б характеризуется нулевым значением индекса Рога ($RI=0$). Такие показатели объясняются крайне низким содержанием летучих компонентов в коксовой мелочи, которые при термическом воздействии выполняют функцию связующего агента. В данном случае их концентрация оказывается недостаточной для обеспечения эффективного спекания коксовых частиц.

Проведенные исследования выявили четкую закономерность: введение нефтяного пека в состав коксовой мелочи существенно увеличивает механическую прочность композита, достигая пиковых значений при индексе Рога 93-94 единицы. Столь значительное улучшение прочностных характеристик обусловлено

армирующим действием коксовых частиц, которые создают устойчивую структурную матрицу в составе материала.

Однако при дальнейшем увеличении содержания нефтяных пеков в коксовых брикетах происходит снижение показателя прочности образцов (RI) и при содержании пека из гудрона более 52,5% масс., а из ТГКК – 42,5% масс. индекс Рога равен нулю. Для брикетов из пека из гудрона характерен большой диапазон содержания пека, при котором брикеты имеют высокий индекс Рога. И в свою очередь каждый из указанных брикетов имеет соответствующие диапазоны содержания нефтяных пеков, при которых они отвечают техническим требованиям (спекаемость по методу Рога не ниже 50 индексов). Так для пека из гудрона – от 5,0 до 40,0% масс., а пека, полученного из гудрона – от 5,0 до 52,5% масс.

Пеки из ТГКК и ТНО имеют приблизительно одинаковые значения коксуемости и выхода летучих веществ, однако они отличаются вспучиваемостью, так для пека из ТГКК вспучиваемость высокая порядка 8, следовательно, данный брикет вспенивается, образуются поры и трещины, которые не связывают частицы кокса между собой, образуя тем самым брикет с более низкой прочностью. Снижение прочности брикетов при дальнейшем увеличении содержания пека в них, возможно, объясняется низкой прочностью кокса, образующегося из пека.

По результатам исследования установлено, что для получения коксовых брикетов можно использовать изотропный пек, полученный из ТГКК, при этом для получения брикетов, удовлетворяющих техническим требованиям необходимо добавлять связующего в количестве 5 – 40% масс.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1 Проведены исследования процесса термолиза из различного вида сырья технологического происхождения с возможностью получения мезофазного пека:

- тяжелая смола пиролиза (ТСП), полученная в процессах пиролиза углеводородов, с получением этилена и пропилена и получением бензола из смолы пиролиза.

- тяжелый газойль каталитического крекинга (ТГКК), полученный в процессе каталитического крекинга (1-А/1М).

2 Установлено, что с увеличением времени протекания процесса термолиза выход пека снижается ввиду более глубокого протекания реакций дегидрополиконденсации:

- для пеков из ТГКК Уфанефтехим проба 1 выход пека изменялся от 20,2 до 13,6% масс.;

- для пеков из ТГКК Уфанефтехим проба 2 от 12,9 до 3,5% масс.

- для пеков из ТСП при температурах 380, 400 °С выход пека изменяется от 44 до 38,5% масс., и 40,8 до 33,2% масс соответственно.

3 Впервые для пеков предложена методика определения температуры размягчения капиллярным методом:

- доказана воспроизводимость результатов с использованием критерия Кохрена;

- проведено сравнение методов капиллярного и «Кольцо и Шар» Для пересчета температур из одного метода в другой предложено следующее выражение

$$t_{\text{разм кап.}} = 0,72 \cdot t_{\text{разм КуШ}} + 10,22.$$

- установлено, что пеки из ТГКК имеют более низкие показатели температуры размягчения (до 200 °С), по сравнению с ТСП (до 280 °С) при одинаковом времени протекания процесса.

4 Получено, что каждому виду сырья соответствует свое максимально количество мезофазы в пеке, которое образуется при определенных условиях:

- для ТГКК Уфанефтехим пробы 1 максимальное количество составляет около 30% об. при температуре 430 °С и продолжительности процесса 3 ч;
- для ТГКК Уфанефтехим пробы 2 максимальное количество составляет 15% об., что достигается при 430 °С и времени процесса 6 ч;
- для ТСП наибольшее количество мезофазы в 28% об. наблюдается при температуре процесса 400 °С и времени процесса 2,7 ч.

5 Сравнивая исследуемое сырье для получения нефтяного пека можно сказать, что наиболее перспективным является сырье из ТГКК, так как пек из ТСП, имеет температуру размягчения более 300 °С.

6 Показано, что для увеличения выхода пека целесообразно проводить предварительную разгонку сырья, так как:

- на первой стадии термолиза выделяет около 85% масс, получаемого дистиллята, при этом на этой стадии протекает массообменный процесс без изменения химического состава продукта.
- при термолизе в одинаковых условиях узкой фракции ТГКК с температурой с началом кипения 450 °С и выше образуется 1,47% масс. мезофазы на исходное сырье, по сравнению с без предварительной подготовки 0,55% масс.

7 Экспериментально показано, что с увеличением времени процесса термолиза происходит укрупнение мезофазы и распределение ее по высоте реактора с последующим ее осаждением в условиях процесса (430 °С):

- для образца ТГКК со временем пребывания 3 часа по всей высоте реактора мезофаза распределена равномерно и ее содержание составляет около 3% об.;
- для того же образца со временем пребывания 5 часов концентрация мезофазы увеличивается от 7% об. на верху реактора до 16% об. внизу реактора.

8 Экспериментально показано, что для получения чистой мезофазы процесс осаждения необходимо проводить при следующих параметрах: температура 300 °С и время осаждения 5 часов.

9 Экспериментально доказано использование побочного продукта – изотропного пека:

- в качестве связующего материала для получения высокопористых гранулированных адсорбентов с удельной поверхностью гранул по БЭТ до $1525 \text{ м}^2/\text{г}$;
- в качестве НСД для получения коксовых брикетов с целью утилизации коксовой мелочи с требуемой спекаемостью по Рога в 50 единиц, количество добавляемого пека находится в диапазоне от 5 до 40% масс. на общую массу брикета.

ГЛАВА 4 РЕКОМЕНДАЦИИ К ПРОЦЕССУ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЯНОГО АНИЗОТРОПНОГО ПЕКА

4.1 Рекомендации по режимным параметрам процесса термолиза

Получение анизотропного пека с высоким содержанием мезофазы требует тщательного подбора и контролирования технологических параметров процесса. На основании выполненных исследований вынесены следующие рекомендации:

- важно учитывать физико-химические характеристики сырья: рекомендуется в качестве сырья использовать фракции с высоким содержанием тяжелых ароматических веществ, при этом содержание асфальтенов не рекомендуется. Из рассмотренного в работе сырья предпочтение отдается ТГКК, нежели ТСП;

- для увеличения выхода пека из ТГКК, а также для разгрузки реактора, предлагается проводить предварительную перегонку сырья под вакуумом с выделением фракций н.к.-450 °С и фракцию, выкипающую свыше 450 °С.

- при выборе температурного режима реактора следуют тщательно выбирать температуру процесса, так как образование мезофазы происходит в узком температурном диапазоне, так, для ТГКК рекомендуется температура 430 °С, а для ТСП 400 °С.

- время пребывания реакционной массы в реакторе должно быть таким, чтобы в реакторе произошло как зарождение, так и рост мезофазы, но при этом не допустить коксования пека. Максимально допустимую продолжительность процесса термолиза для каждого сырья требуется устанавливать в ходе лабораторных экспериментов. В работе определено, что для ТГКК время термолиза составляет 5 часов, а для ТСП 3 часа.

- для получения чистой мезофазы или пека с высоким ее содержанием предлагается проводить дополнительную стадию осаждения, ввиду разности плотностей анизотропной и изотропной частей пека, удастся разделить их на практически чистые фазы. Процесс необходимо проводить при такой температуре, чтобы пек находился в жидком состоянии, но при этом не происходило

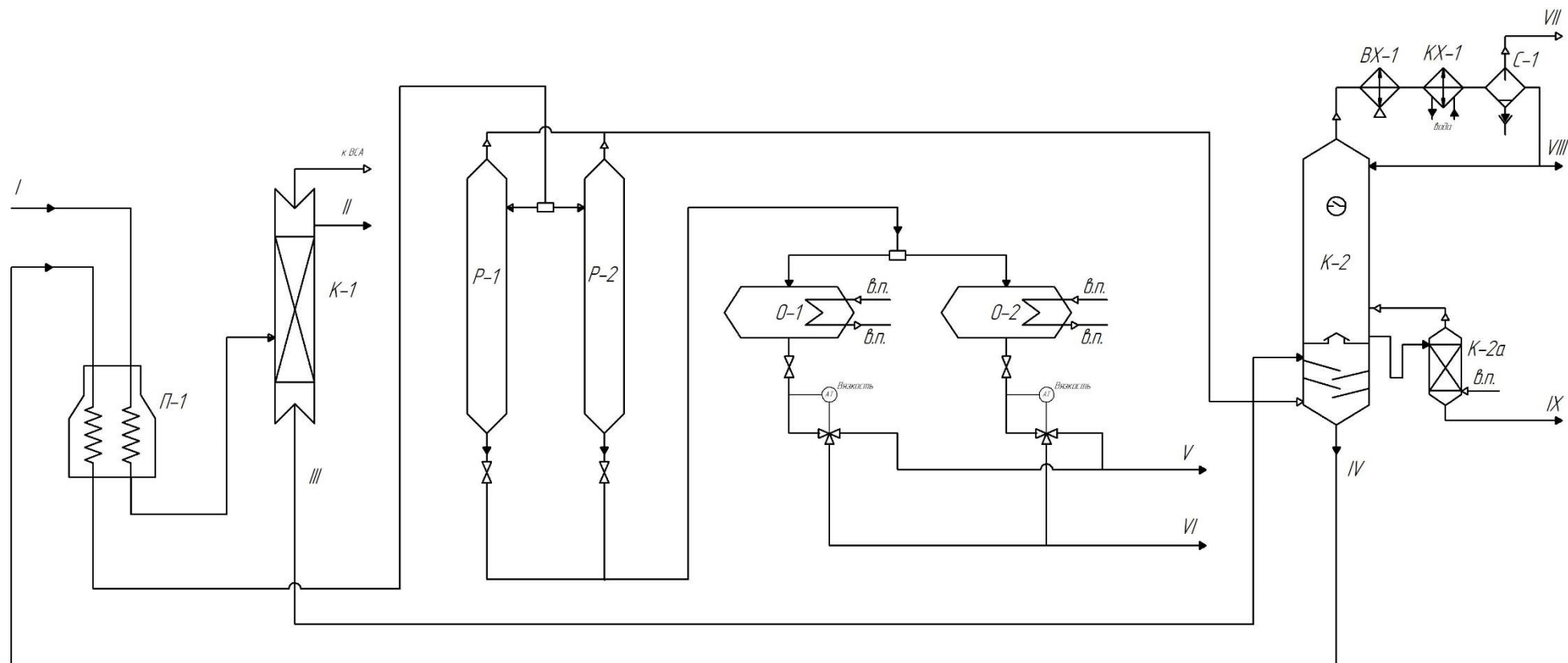
дополнительных реакций термоллиза. Продолжительность разделения ограничивается производительностью установки. Основываясь на результатах исследований, рекомендуемая температура составляет 300 °С, а время пребывания 5 часов.

Для получения анизотропного пека из тяжелого газойля каталитического крекинга нами предложена технологическая схема, представленная на Рисунке 4.1.

Данная схема производства является полунепрерывного типа, так как она включает в себя аппараты, работающие периодически: Р-1 и Р-2, а также О-1 и О-2, остальные же аппараты работают непрерывно.

Сырье проходит через трубчатую печь П-1 в которой нагревается, после чего направляется в вакуумную колонну К-1, где происходит его разделение с получением двух фракций: н.к.-450 °С и фракцией выкипающей свыше 450 °С. Легкая фракция используется как сырье для получения технического углерода. Фракция 450+°С является первичным сырьем, которое направляется в куб колонны К-2, где смешивается с парами, образовавшимися в реакторе. В результате образуется вторичное сырье, которое нагревается в печи П-1 и поступает в реактор Р-1/2. В результате протекания процесса термоллиза образуются легкие дистиллятные продукты, которые в виде паров покидают реактор и идут на смешение с первичным сырьем в кубе колонны К-2. После отделения тяжелой части, газообразные продукты разделяются в колонне К-2: с верха колонны извлекается газ и бензин, а тяжелый газойль извлекается из стриппинг секций К-2а.

Гетерофазный пек из реактора Р-1/2 поступает в аппарат для разделения О-1/2, в котором происходит отделение мезофазы от изотропного пека. В результате разделения в аппарате образуется две фазы: верхняя – изотропный пек и нижняя – мезофаза. На выходном потоке устанавливается поточный вискозиметр, ввиду разной вязкости мезофазного пека и изотропного пека, удастся определить момент, когда выгрузка мезофазного пека окончена, после чего происходит переключение регулирующего трехходового клапана для перенаправления потока изотропного пека.



I – ТГКК; II – фракция ТГКК н.к.-450°С; III – фракция ТГКК 450+°С; IV – вторичное сырье;

V – анизотропный пек; VI – изотропный пек; VII – газ; VIII – бензин; IX – тяжелый газойль

П-1 – печь нагрева сырья; К-1 – вакуумная колонна разделения; Р-1, Р-2 – реактор; О-1, О-2 – аппарат для разделения пеков; К-2 – ректификационная колонна; К-2а – стриппинг секция; ВХ-1 – воздушный холодильник;

КХ-1 – конденсатор-холодильник; С-1 – сепаратор

Рисунок 4.1 – Принципиальная технологическая схема получения анизотропного пека

В Таблице 4.1 приведены ориентировочные значения технологического режима процесса получения анизотропного пека.

Таблица 4.1 – Технологический режим процесса

Показатель	Значение
Температура сырья на выходе из печи П-1, °С	350
Давление в колонне К-2, кПа	101-300
Температура середины колонны К-2, °С	350-370
Температура низа колонны К-2, °С	380-400
Температура вторичного сырья после печи П-1, °С	420-430
Температура верха реактора Р-1, °С	390
Температура низа реактора Р-1, °С	430
Время пребывания в реакторе Р-1, ч	5
Температура в О-1, °С	300
Время пребывания в О-1, ч	5

Примерный материальный баланс процесса получения анизотропного пека представлен в Таблице 4.2

Таблица 4.2 – Материальный баланс процесса получения анизотропного пека

Наименование	% масс.
1	2
Взято:	
1 ТГКК	100,00
Итого	100,00
Получено:	
1 Газ	1,62
2 Бензин	1,30
3 Тяжелый газойль	8,35
4 Фракция н.к.-450	75,00

1	2
5 Анизотропный пек	1,88
6 Изотропный пек	11,3
7 Потери	0,55
Итого	100,00

Рассмотрим место включения установки получения анизотропного пека в структуре НПЗ. В зависимости от направления переработки нефти сырье для получения анизотропного пека образуется на различных установках. На Рисунке 4.2 представлена поточная блок-схема формирования сырья (ТГКК) на НПЗ топливного направления.

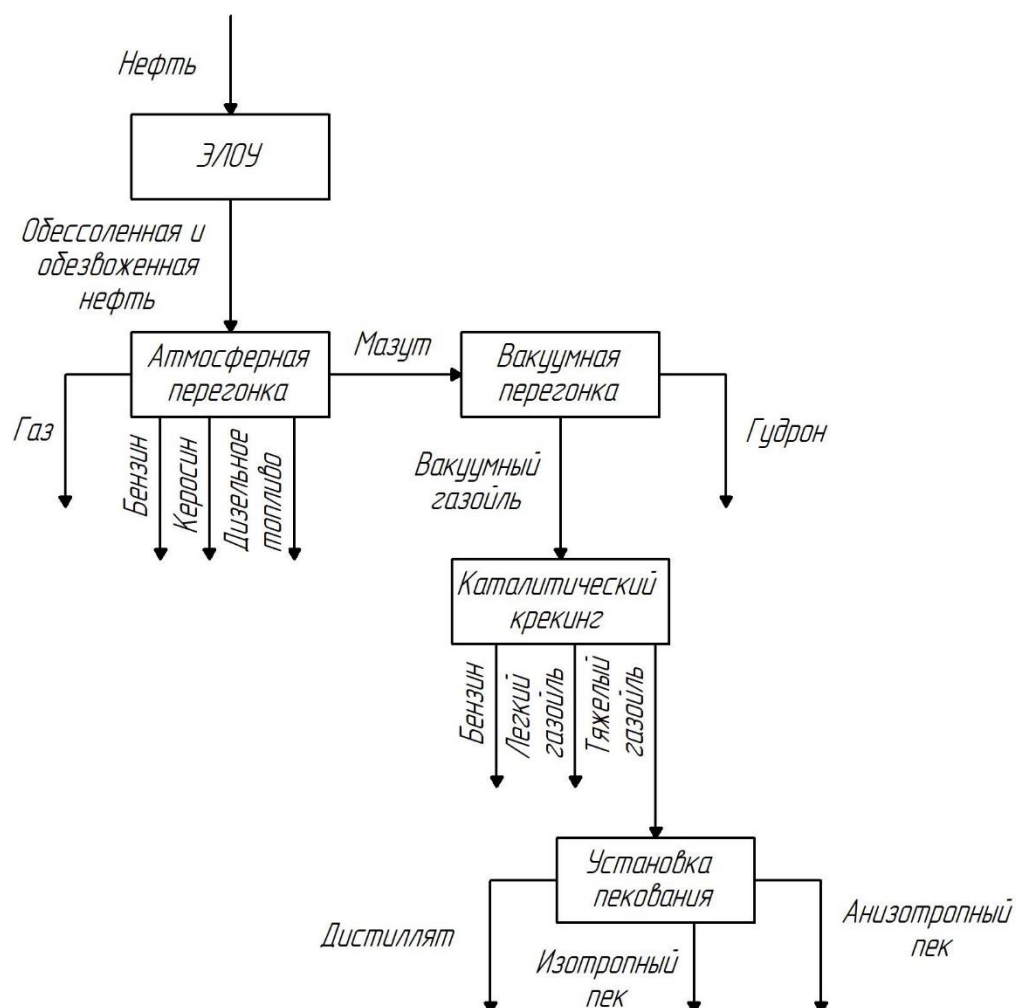


Рисунок 4.2 – Поточная блок-схема получения анизотропного пека на НПЗ топливного направления

Как видно из рисунка исходная нефть проходит установку первичной перегонки нефти, где на атмосферном блоке выделяют топливные фракции: бензин, керосин и дизельное топливо, а на вакуумном блоке получают вакуумный газойль и гудрон. Вакуумный газойль служит сырьем для установки каталитического крекинга, на которой получают: компонент высокооктанового бензина, легкий газойль каталитического крекинга, который после дополнительной переработки используется в качестве компонента дизельного топлива, и тяжелый газойль каталитического крекинга. Последний является сырьем для получения анизотропного нефтяного пека.

На НПЗ нефтехимического направления, или более распространенного топливно-нефтехимического направления, возможно получения двух видов сырья. Помимо получения моторных топлив, НПЗ такого направления вырабатывают как нефтехимическую продукцию, так и сырье для нефтехимической промышленности. В частности, получают этилен, пропилен, полиэтилен, полистирол, а также индивидуальные ароматические углеводороды.

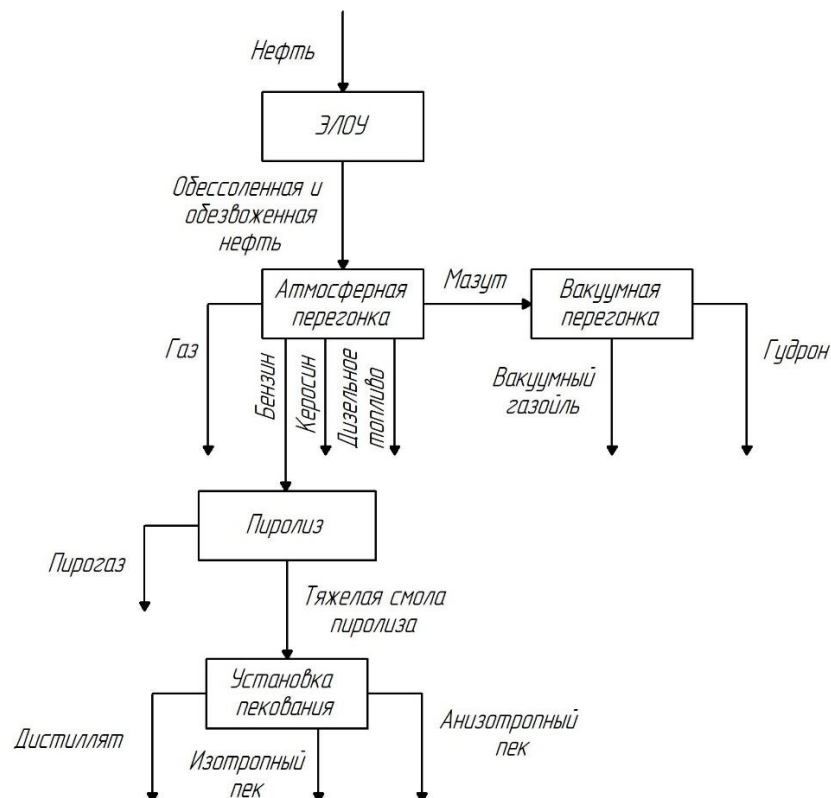


Рисунок 4.3 – Поточная блок-схема получения анизотропного пека на НПЗ топливно-нефтехимического направления

ТГКК образуется аналогично НПЗ топливного направления (Рисунок 4.2), образование ТСП получается по следующей схеме, представленной на Рисунке 4.3. Очищенная и обессоленная нефть разделяется на фракции на установке АВТ. Прямогонный бензин используется в качестве сырья установки пиролиза. В результате образуются пирогаз, содержащий нефтехимические мономеры этилен, пропилен и др., и тяжелая смола пиролиза.

4.2 Рекомендации по получению анизотропного пека в лабораторных условиях под повышенном давлением

Для получения анизотропных нефтяных пеков рекомендуется использовать лабораторную установку, представленную на Рисунке 4.4. Которая позволяет осуществлять процесс следующими способами:

- постепенная перегонка остатка, получаемого на основе ТСП или ТГКК, путем разгонки под атмосферным давлением и при дальнейшем снижении давления до состояния глубокого вакуума;
- термическая поликонденсация как исходного сырья, так и остатка, полученного в предыдущем способе, при повышенном давлении (до 2,5 МПа);
- получение пека из ТСП, ТГКК, дистиллятных продуктов (нафталин-производных) каталитическим способом (введение в реактор жидкого катализатора – кислоты).

Помимо этого, на лабораторной установке, смонтированной по данной технологической схеме, возможно проведение следующих процессов:

- мягкое гидрирование сырья водородом с получением сырья модифицированного состава для получения мезофазных пеков;
- проведение вспомогательных процессов (отделение мезофазы из изотропного пека методом осаждения; экстракция целевых компонентов пека).

Основу лабораторной установки составляют реактор Р-1 и сборник дистиллята Е-1 (аппараты с расчетными параметрами среды $P = 2,5$ МПа и $t = 500$ °С) с печами П-1 и П-2 (максимальная температура до 800 °С).

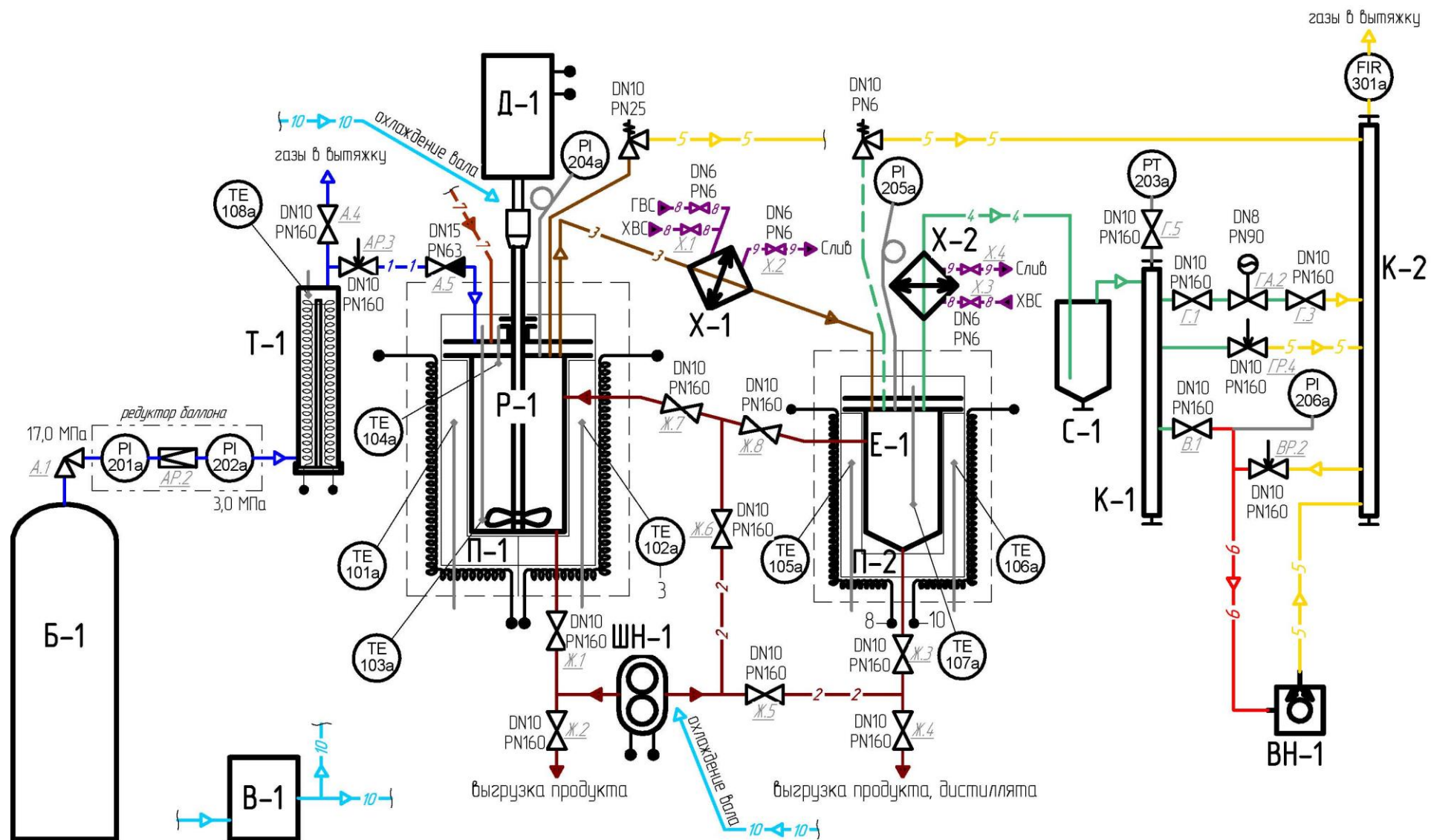


Рисунок 4.4 – Принципиальная схема лабораторной установки по получению нефтяных пексов под повышенным давлением

В реакторе Р-1 предусмотрено перемешивание среды различными способами: вращающейся мешалкой (конструкция аппарата допускает установку мешалки в нижней и/или средней части аппарата), ультразвуковым диспергатором, циркуляцией жидкости шестеренчатым насосом, барботированием реакционной смеси газом (азотом, водяным паром, углеводородным газом) с вариацией параметров перемешивания каждого из способов. У обоих аппаратов имеются резервные отверстия под штуцера; при необходимости любое из отверстий можно заглушить (в т.ч. сальниковый узел), либо подключить к требуемой линии.

Печи П-1,2 состоят из двух коаксиально расположенных элементов, выполненных в виде полого полуцилиндра. Один из них является солевым резервуаром, непосредственно примыкающим к реактору, а во втором располагаются нагревающий элемент (в виде нихромовой спирали) и теплоизоляционная оболочка. Теплоизоляция системы достигается нужной толщиной слоя минеральной ваты. Для быстрого охлаждения реактора Р-1 и сборника Е-1, имеющего собой цель остановки дальнейших химических преобразований в полученном продукте, массообменных процессов и т.п., в печах П-1,2 реализован механизм «раскрытия», т.е. каждая из половин поворачивается относительно аппаратов, тем самым аппараты резко попадают в воздушную среду помещения и охлаждаются.

Регулирование температуры в реакторе Р-1 (как и емкости Е-1) осуществляется посредством ПИД-регулятора по показаниям термопар типа ТХК, установленных в солевых резервуарах печей П-1,2. Непосредственно в самом реакторе Р-1 имеется две термопары для измерения температуры сырья/реакционной массы (жидкой фазы) и отходящих газов, а в емкости Е-1 – одна термопара для измерения температуры дистиллята; места замеров температуры разнесены в нижней и верхней частях реактора.

К реактору Р-1 подключена система подачи азота (газа), состоящая из баллона Б-1 с газовым редуктором для снижения давления до требуемого значения (макс. 2,5 МПа), клапанов АР.3, А.4, А.5 (отсечного, регулирующего, сбросного, обратного соответственно), электронагревателя азота (газа) Т-1, снабженного

термопарой и ПИД-регулятором. Азот может подаваться в реактор Р-1 над поверхностью раздела фаз, а также возможно осуществление барботажа жидкой фазы (для этого необходимо дополнительно установить трубку с барботёром).

Для равномерного распределения реакционной массы внутри реактора Р-1 предусмотрена установка перемешивающего устройства, состоящего из двигателя Д-1 с муфтой, вала и мешалки. Допускается применение мешалок различных типов.

Для циркуляции и перекачки между аппаратами карбонизирующейся массы в системе предусмотрен реверсивный шестеренчатый насос ШН-1 с системой трубок и клапанов Ж.1 – Ж.8, позволяющий осуществлять перемешивание жидкой фазы в реакторе Р-1, а также перемещение жидкой фазы между аппаратами Р-1 и Е-1. Для интенсификации процесса перемешивания внутри реактора Р-1 возможна установка дополнительных устройств для формирования направления потока жидкости (на входе циркуляционной жидкости к внутренней стороне штуцера необходимо прикрепить изогнутую по диаметру аппарата трубку для реализации тангенциального ввода).

Давление в системе реактор Р-1 – емкость Е-1 регулируется системой клапанов Г.1, ГА.2, Г.3, ГР.4 либо автоматически, либо вручную. В первом случае клапаны Г.1, Г.3 открыты, клапан ГР.4 закрыт, регулирование осуществляется клапаном ГА.2 автоматически посредством ПИД-регулятора (при этом клапан Г.5 должен быть открыт); во втором случае клапаны Г.1, Г.3 закрыты, регулирование клапаном ГР.4 осуществляется вручную. Также контроль давления в Р-1 и Е-1 осуществляется по показаниям соответствующих манометров, которые установлены непосредственно на аппаратах через отборные демпферные трубки.

Лабораторная установка также включает в себя два холодильника: Х-1 – для конденсации дистилятной фракции из реактора Р-1 и Х-2 – для охлаждения отходящих газов и конденсации лёгких дистиллятов. В холодильник Х-1 предусмотрен подвод охлаждающей воды с температурой 20 – 95 °С для исключения осаждения твёрдых парафинов на внутренней трубке холодильника; в Х-2 подается охлаждающая вода с температурой около 20 °С.

В принципиальную схему установки включена система для создания вакуума, состоящая из вакуум-насоса ВН-1, ресивера-сепаратора С-1 (необходим для исключения попадания дистиллята в вакуум-насос, для «накопления» разрежения, исключения/уменьшения пульсации), клапанов В.1, ВР.2, вакуумметра.

На линии отходящих газов предусмотрен прибор для измерения объема, необходимый для последующего составления материального баланса процесса.

На линиях жидкости между реактором Р-1 и емкостью Е-1, включающих трубки, арматуру и насос ШН-1, предусмотрен электрообогрев с теплоизоляцией. Все соединения трубопроводов с аппаратами, фасонными деталями выполнены посредством ниппельных соединений с торцевым уплотнением медной прокладкой. Также в состав лабораторной установки входит воздушный вентилятор, необходимый для охлаждения валов мешалки и насоса ШН-1.

Обозначения потоков, представленные на схеме, указаны в Таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Назначение потоков

Условное обозначение	Наименование среды
	Азот (газ)
	Жидкие продукты (на циркуляцию, выгрузка)
	Летучие продукты из реактора
	Газы (под избыточным давлением)
	Отводящиеся газы (атмосферное давление)
	Линия вакуума
	Ввод продукта, растворителя, катализатора
	Подвод охлаждающей воды (ХВС, ГВС)
	Слив воды
	Воздух (охлаждение валов)

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1 Предложена принципиальная технологическая схема получения анизотропного пека полунепрерывного типа, включающую в себя два попеременно работающих реактора и аппарата для разделения изотропного и анизотропного пека.

2 Предложена схема лабораторной установки для получения мезофазных пеков с реактором объемом 5 л, работающей под избыточным давлением (до 2,5 МПа).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что для получения мезофазных пеков из нефтяного сырья требуется использовать тяжелые нефтяные остатки, такие как тяжелый газойль каталитического крекинга и тяжелая смола пиролиза, содержащие в своем составе тяжелые ароматические углеводороды (до 60% масс.), при температуре от 390 до 520 °С.

2. Предложена методика определения температуры размягчения капиллярным методом, которая позволяет определять температуру размягчения до 350 °С.

3. Выявлено, что для сырья различного технологического происхождения выход пека изменяется от 20,2 до 3,5% масс. из ТГКК и от 44,0 до 33,2% масс. из ТСП.

4. Доказано, что каждому виду сырья соответствует свое максимально количество мезофазы в пеке, которое образуется при определенных условиях:

- для ТГКК максимальное количество составляет около 30% об. при температуре 430 °С и продолжительности процесса 3 ч;
- для ТСП наибольшее количество мезофазы в 28% об. наблюдается при температуре процесса 400 °С и времени процесса 2,7 ч.

5. Выявлена целесообразность проведения предварительной разгонки сырья для увеличения выхода мезофазы, так для узкой фракции ТГКК с температурой начала кипения 450 °С и выше образуется 1,47% масс. мезофазы на исходное сырье, а без предварительной подготовки 0,55% масс.

6. Установлена необходимость проведения концентрирования мезофазы путем ее осаждения при температуре не более 300 °С в течение 5 ч для получения качественного мезофазного пека.

7. Предложено использование побочного продукта – изотропного пека:

- в качестве связующего материала для получения высокопористых гранулированных адсорбентов с удельной поверхностью гранул по БЭТ до 1525 м²/г.

- в качестве НСД для получения коксовых брикетов с целью утилизации коксовой мелочи с требуемой спекаемостью по Рога в 50 единиц, количество добавляемого пека находится в диапазоне от 5 до 40% масс. на общую массу брикета.

8. Предложена принципиальная технологическая схема получения анизотропного пека полунепрерывного типа, включающая в себя два попеременно работающих реактора и аппарата для разделения изотропного и анизотропного пека.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ГПНС – «Газпром нефтехим Салават»

ГТЦ – гидратцеллюлоза

ДГП – дегидрополиконденсация

ДКО – дистиллятный крекинг остаток

КиС – Кольцо и Стержень

КиШ – Кольцо и Шар

КТР – коэффициент теплового расширения

ЛАТР – лабораторный автотрансформатор регулируемый

МЦА – моноциклические ароматические (углеводороды)

НСД – нефтяная спекающая добавка

ПАН – полиакрилонитрил

ПЦА – полициклические ароматические (углеводороды)

ТГКК – тяжелый газойль каталитического крекинга

ТНО – тяжелый нефтяной остаток

ТСП – тяжелая смола пиролиза

ТХК – термopара хромель-копелевая

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eser S., Andrésen J.M. Properties of Fuels, Petroleum Pitch, Petroleum Coke, and Carbon Materials. – 2019. P. 1327-1362.
2. Amara B., Kocaefe D., Kocaefe Y. A review of the studies on the utilization of petroleum pitch and its blends with coal tar pitch for carbon anode production in aluminum industry // Next Research. – 2025. – P. 100-250.
3. Marakushina E., Frizorger V., Kazantsev M. The use of petroleum components for preparing a pitch binder for anode pastes. – 2019. – P. 627-632
4. Симоненко Д. В., Поликарпова Д. Д., Ковалев М. С. Классификация связующих материалов на примере каменноугольных и нефтяных пеков // Молодежный вестник ИргТУ. – 2019. – Т. 9. – №. 1. – С. 86-88.
5. Cho J. H. et al. Preparation of petroleum-based binder pitch for manufacturing thermally conductive carbon molded body and comparison with commercial coal-based binder pitch // Carbon Letters. – 2020. – Т. 30. – №. 4. – С. 373-379.
6. Russo C. et al. Investigation on chemical and structural properties of coal-and petroleum-derived pitches and implications on physico-chemical properties (solubility, softening and coking) // Fuel. – 2019. – Т. 245. – P. 478-487.
7. Дошлов О.И. и др. Современная ресурсосберегающая технология получения анодной массы в металлургическом производстве // iPolytech Journal. – 2018. – Т. 22. – №. 7 (138). – С. 181-192.
8. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учеб. пособие для вузов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
9. Baron J. T., McKinney S. A., Wombles R. H. Coal tar pitch-past, present, and future // Essential readings in light metals: volume 4 electrode technology for aluminum production. – 2016. – С. 177-181.
10. Apicella B. et al. Analysis of petroleum and coal tar pitches as large PAH // Chemical Engineering Transactions. – 2017. – Т. 57. – С. 775-780.

11. Лапшин И.Г. и др. Разработка технологии коксования низкосернистого и высокоароматического сырья для получения кокса анизотропной структуры // *Universum: технические науки*. – 2019. – №. 12-3 (69). – С. 24-32.
12. Каширцев В.А. Углеводороды, окклюдированные асфальтенами // *Геология и геофизика*. – 2018. – Т. 59. – №. 8. – С. 1211-1219.
13. Головкин А.К., Гринько А.А. Структурные превращения нефтяных смол и их фракций при термолизе // *Нефтехимия*. – 2018. – Т. 58. – №. 4. – С. 391-398.
14. Михайлец Н.Р., Синицын С.А., Данилов Е.А. Процесс термополиконденсации и производство нефтяного пека // *Химия и технология топлив и масел*. – 2021. – №. 2. – С. 7-11.
15. Kim J. G. et al. Empirical study of petroleum-based pitch production via pressure-and temperature-controlled thermal reactions // *Journal of industrial and engineering chemistry*. – 2018. – Т. 62. – С. 176-184.
16. Mikhalets N.R., Sinitsin S.A., Danilov E.A. Thermal polycondensation process and petroleum pitch production // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2021. – Т. 57. – №. 2. – С. 216-223.
17. Созинов С.А. и др. Структура асфальтенов каменноугольного пека // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2018. – Т. 26. – №. 6. – С. 603-608.
18. Беляева Л.С., Валинурова Э.Р. Влияние термообработки нефтяного сырья на групповой состав пека // *Вестник Башкирского университета*. – 2017. – Т. 22. – №. 4. – С. 1001-1005.
19. Демиденко Э. С. и др. Современные методы определения группового состава среднестиллятных нефтяных фракций // *НефтеГазоХимия*. – 2024. – №. 2. – С. 44-52.
20. Бурангулов Д.З., Долوماتов М.Ю., Запорин В.П., Гималетдинов Р.Р. Закономерности макрокинетики выделения дистиллятов при термолизе газойлей каталитического крекинга // *Химия нефти и газа Материалы XIII Международной конференции*. - Томск: Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН. – 2024. – С. 218-219.

21. Greinke R.A. Early Stages of Petroleum Pitch Carbonization–Kinetics and Mechanisms // Chemistry & Physics of Carbon. – 2023. – С. 1-44.
22. Певнева Г.С. и др. Взаимное влияние смол и углеводородов на направленность их термических превращений // Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа. – 2016. – С. 354-356.
23. Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Головкин А.К. Изменение структурных характеристик смол и асфальтенов тяжелого углеводородного сырья в термических процессах // Технологии нефти и газа. – 2016. – №. 4. – С. 24-32.
24. Воронцовская Н.Г. и др. Влияние асфальтенов на направленность термических превращений углеводородов тяжелой нефти // Нефтехимия. – 2020. – Т. 60. – №. 2. – С. 183-191.
25. Долomatов М.Ю., Запорин В.П., Бурангулов Д.З. и др. Кинетические особенности термолиза газойлей каталитического крекинга // Химия и технология топлив и масел. – 2023. – № 5(639). – С. 14-18.
26. Долomatов М.Ю., Хайрудинов Р.И., Быстров А.И. Кинетика процесса термолиза высоковязкой Ашальчинской нефти // Башкирский химический журнал. – 2018. – Т. 25. – №. 3. – С. 98-101.
27. Ахметов А.Ф., Долomatов М.Ю., Бурангулов Д.З. и др. Особенности кинетики термолиза вакуумного остатка каталитического крекинга // Башкирский химический журнал. – 2021. – Т. 28. – №. 4. – С. 93-96.
28. Li M. et al. Effects of different extracted components from petroleum pitch on mesophase development //Fuel. – 2018. – Т. 222. – С. 617-626.
29. Kim J.J., Lee S.H., Roh J.S. Effect of heat-treatment temperature and residence time on microstructure and crystallinity of mesophase in coal tar pitch // Carbon Letters. – 2024. – Т. 34. – №. 2. – С. 815-825.
30. Солодова Н., Халикова Д. Химическая технология переработки нефти и газа. – Litres. – 2016. – 122 с.
31. Nicholson J. The chemistry of polymers. – Royal Society of Chemistry. – 2017. – 210 с.

32. Boulding N.A., Millican J.M., Hutchings L.R. Understanding copolymerisation kinetics for the design of functional copolymers via free radical polymerisation // *Polymer Chemistry*. – 2019. – T. 10. – №. 41. – C. 5665-5675.
33. Dove A., Sardon H., Naumann S. (ed.). *Organic catalysis for polymerisation*. – Royal Society of Chemistry. – 2018. – T. 31 – 648 c.
34. Sun D. et al. Effects of endothermic hydrocarbon fuel composition on the pyrolysis and anti-coking performance under supercritical conditions // *Fuel*. – 2019. – T. 239. – C. 659-666.
35. Li F. et al. Thermal cracking of endothermic hydrocarbon fuel in regenerative cooling channels with different geometric structures // *Energy & Fuels*. – 2018. – T. 32. – №. 6. – C. 6524-6534.
36. Li M. et al. Preparation and characterization of petroleum-based mesophase pitch by thermal condensation with in-process hydrogenation // *RSC advances*. – 2018. – T. 8. – №. 53. – C. 30230-30238.
37. Dolomatov M.Y. et al. Low-sulphur vacuum gasoil of Western Siberia oil: The impact of its structural and chemical features on the properties of the produced needle coke // *C*. – 2022. – T. 8. – №. 1. – C. 19.
38. Kim J.G. et al. Empirical study of petroleum-based pitch production via pressure-and temperature-controlled thermal reactions // *Journal of industrial and engineering chemistry*. – 2018. – T. 62. – C. 176-184.
39. Golovko A. K., Grin'ko A. A. Structural transformations of petroleum resins and their fractions by thermolysis // *Petroleum Chemistry*. – 2018. – T. 58. – №. 8. – C. 599-606.
40. Patent US4551225A. High anisotropic pitch / G.B. Dickakian. – publ. 05.11.1985.
41. Patent US4533535A. Starting pitches for carbon fibers / Seiichi Uemura, Shunichi Yamamoto, Takao Hirose, Hiroaki Takashima, Osamu Katoh. – publ. 06.08.1985.
42. Patent JPS60208393A. Method for manufacturing pitches for carbon products/ Mitsuaki Matsumoto, Norio Tomioka, Hirofumi Sunago, Masatoshi Furuyama, Masakazu Higuchi. – publ. 19.10.1985.

43. Patent JPS60208394A. Preparation of mesophase pitch for carbon product / Mitsuaki Matsumoto, Norio Tomioka, Hirofumi Sunago, Masatoshi Furuyama, Masakazu Higuchi. – publ. 19.10.1985.
44. Patent US4529498A. Method for producing mesophase pitch / Masami Watanabe. – publ. 24.06.1983.
45. Патент № 996428 СССР. Способ получения мезофазного пека / А.С. Котосонов Б.Г. Остронов, С.М. Румянцев, В.М. Самойлов, В.И. Фролов – опубли. 15.02.1983.
46. Patent JPS6065090A. Preparation of pitch for carbon fiber spinning / Yasuhiro Yamada, Takeshi Imamura, Hidemasa Honda, Takane Miyazaki, Kohei Okuyama, Akio Kato. – publ. 13.04.1985c.
47. Patent US4528087A. Process for producing mesophase pitch / Haruo Shibatani, Kunimasa Takahashi, Takashi Kameda. – publ. 09.07.1985.
48. Patent US4600496A. Pitch conversion / Paul J. Cheng, Tammy M. Elkins. – publ. 15.07.1986.
49. Patent US4512874A. Method for producing mesophase continuously / Masami Watanabe. – publ. 23.04.1985.
50. Patent US4533461A. Process for producing mesophase pitch / Takayuki Izumi, Tsutomu Naito, Seiko Igarashi. – publ. 06.08.1985.
51. Patent JPS60137987A. Production of pitch for carbonaceous material / Masaaki Itoi, Hiroshi Nishitani. – publ. 22.07.1985.
52. Patent RU2708848C1. Method for producing mesophase pitch (versions) / Donald P. Malone, Donald M. Lee. – publ. 11.12.2019.
53. Patent CN112708436B. Mesophase pitch preparation system and mesophase pitch preparation method / 张胜振, 朱豫飞, 魏建明, 刘均庆. – publ. 02.09.2022.
54. Patent CA3197617A1. Methods for enhancing the formation of mesophase in pitch compositions derived from hydrocarbon feedstocks/ Gopinadhan M., Smith S.E., Callen N. M.. – publ. 21.07.2022.
55. Patent CN112920827A. Method for preparing mesophase pitch by seed induction / 李明, 王辉, 李秋, 陈明浩. – publ. 08.06.2021.

56. Patent US11319491B1. Pitch process/ Holcombe T.C., Boyer D.C. – publ. 03.05.2022.
57. Patent EP4314202A1. Mesophase pitch compositions from aromatic feedstocks, methods of making the same, and uses thereof / YU R., Altintas O., Mennito A.S., Dakka J.M. – publ. 02.07.2024.
58. Patent KR102565168B1. Method for producing high yield mesophase pitch and mesophase pitch produced therefrom / Jeon Y.-P., HA S.J., JO M.S., KIL H. – publ. 08.08.2023.
59. Patent US20170121834A1. Process for the production of petroleum tar pitch for use as a binder in the production of electrodes / Lira A., Rosas M., Barros D., Muller Y. – publ. 04.05.2017.
60. Patent US20220177784A1. Heat Treatment Process and System for Increased Pitch Yields / Malmqvist M.B., Cairns B.J., Mueller C.C., Baron J.T. – publ. 11.04.2023.
61. Patent US4482452A. Process for preparing raw material for producing carbon material / Masatomo Shigeta, Yosio Isii, Akio Hoshi. – publ. 13.11.1984.
62. Patent JPS60133087A. Method for manufacturing carbon fiber raw material pitch / Kazuhito Tate, Kazuhiro Yanagida. – publ. 16.07.1985.
63. Patent JPS6051782A. Production of qi-free pitch having controlled beta resin content / Tsuneo Kaneshiro, Shiro Hirose, Hidekazu Tsubota, Susumu Nakai, Yoshiyuki Takazawa. – publ. 23.03.1985.
64. Patent KR101611046B1. Highly efficient method for manufacturing pitch as carbonaceous raw material / Song Young, Lee Joo, Yoon Kwang, Pyo Sang. – publ. 11.04.2016.
65. Патент № 996428 Российская Федерация. Способ получения нефтяных среднетемпературных связующего и пропиточного пеков/ А.А. Мухамедзянова, А.А. Хайбуллин, И.И. Панов, И.А. Ихсанов – опубл. 06.02.2018.
66. Мухамедзянова А.А. Разработка технологии получения волокнообразующих пеков на основе нефтяного сырья: дис. д-ра техн. наук. – Уфа, – 2013. – 397 с.
67. Ишкинин А.А. Получение углеродных связующих материалов с заданными физико-химическими свойствами: дис. канд. техн. наук. – Уфа, – 2012. – 127 с.

68. Patent US3928170A. Method for manufacturing petroleum pitch having high aromaticity / Ryoichi Takahashi, Takuji Hosoi, Takaaki Aiba, Tsutomu Konno. – publ. 23.12.1975.
69. Bajpai P. Carbon Fiber. – Elsevier. – 2020. – 217 с.
70. Chung D. D. L. Carbon composites: composites with carbon fibers, nanofibers, and nanotubes. – Butterworth-Heinemann. – 2016. – 655 с.
71. Состояние и перспективы производства и потребления углеродных волокон из нефтяных пеков / А.Т. Мухамедзянов, А.А. Мухамедзянова, Р.Н. Гимаев, Р.Н. Галиахметов // Вестник Башкирского университета. –2015. –№ 4. –С. 1218-1221.
72. Souto F., Calado V., Pereira N. Lignin-based carbon fiber: a current overview // Materials Research Express. – 2018. – Т. 5. – №. 7. – 55 с.
73. Xin B. et al. Carbon fiber-promoted activation of catalyst for efficient growth of single-walled carbon nanotubes //Carbon. – 2020. – Т. 156. – С. 410-415.
74. Lengsfeld H. Carbon Fibers: Manufacturing, Application, Processing. – Hanser Publication. – 2021. – 219 с.
75. Prashanth S. et al. Fiber reinforced composites-a review // J. Mater. Sci. Eng. – 2017. – Т. 6. – №. 03. – С. 2-6.
76. Shirvanimoghaddam K. et al. Carbon fiber reinforced metal matrix composites: Fabrication processes and properties //Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2017. – Т. 92. – С. 70-96.
77. Das T. K., Ghosh P., Das N. C. Preparation, development, outcomes, and application versatility of carbon fiber-based polymer composites: a review //Advanced Composites and Hybrid Materials. – 2019. – Т. 2. – С. 214-233.
78. Kim J. G. et al. Synthesis and its characterization of pitch from pyrolyzed fuel oil (PFO) // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2016. – Т. 36. – С. 293-297.
79. Henderson L. (ed.). Carbon Fibers and Their Composite Materials. – MDPI. – 2019. – 186 с.
80. Zhang J. et al. Past, present and future prospective of global carbon fiber composite developments and applications // Composites Part B: Engineering. – 2023. – Т. 250. – С. 110463.

81. Bhatt P., Goe A. Carbon fibres: production, properties and potential use // Mater. Sci. Res. India. – 2017. – Т. 14. – №. 1. – С. 52-57.
82. Bisheh H., Abdin Y. Carbon fibers: from PAN to asphaltene precursors; a state-of-art review // C. – 2023. – Т. 9. – №. 1. – С. 19.
83. Clyne T.W., Hull D. An introduction to composite materials. – Cambridge university press. – 2019 – 346 с.
84. Sharma A. et al. Carbon Fiber from Petroleum Pitch: Current Advances and Potential Applications // Energy Nexus. – 2024. – С. 100355.
85. Jang D. et al. Strategies for the production of PAN-Based carbon fibers with high tensile strength // Carbon. – 2022. – Т. 186. – С. 644-677.
86. Wu S. et al. Surface structures of PAN-based carbon fibers and their influences on the interface formation and mechanical properties of carbon-carbon composites // Composites part A: Applied science and Manufacturing. – 2016. – Т. 90. – С. 480-488.
87. Qian X. et al. Evolution of microstructure and electrical property in the conversion of high strength carbon fiber to high modulus and ultrahigh modulus carbon fiber //Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2018. – Т. 112. – С. 111-118.
88. Обзор рынка углеволокна в России, СНГ и мире // Инфомайн. – 2022. – С. 186.
89. Дориомедов М.С. Российский и мировой рынок полимерных композитов (обзор) // Труды Виам. – 2020. – №. 6-7 (89). – С. 29-37.
90. Либо ПАН, либо пропал. Россия стремится в лидеры по производству углеволокна [Электронный ресурс] // Русский нефтегазовый портал (RUрес). – URL: <https://rupec.ru/news/48175/> (дата обращения: 29.11.2024).
91. Валуева М.И., Сидорина А.И., Гуляев И.Н. Рынок российских углеродных наполнителей сегодня (обзор) // Новости материаловедения. Наука и техника. – 2016. – №. 4. – С. 7-7.
92. Краткая информация о мировых производителях углеродного волокна [Электронный ресурс] // Tchaintech. – URL: <https://www.tchaintech.com/RU/NDETAIL/Summary-of-global-carbon-fiber-manufacturers> (дата обращения: 29.11.2024).

93. Первое в России производство сырья для углеродного волокна запустили в ОЭЗ "Алабуга" [Электронный ресурс] // ТАСС. – URL: <https://tass.ru/ekonomika/12985595> (дата обращения: 29.11.2024).
94. Салатов Е.К., Чурсина А.М. Перспективы применения углеволоконных композитных материалов в промышленном и гражданском строительстве // Вестник Московского информационно-технологического университета– Московского архитектурно-строительного института. – 2018. – №. 4. – С. 29-35.
95. Joaquim J.M. New, innovative 80K tow carbon fiber precursor for non-aerospace use to hit the market in mid-2020 // Reinforced Plastics. – 2020. – Т. 64. – №. 3. – С. 145-148.
96. Лысенко А.А., Гладунова О.И. Мировое производство углеродных волокон // Композитный мир. – 2019. – №. 6. – С. 28-31.
- 97 Li L. et al. Characteristics of the mesophase and needle coke derived from the blended coal tar and biomass tar pitch // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2020. – Т. 150. – С. 104889.
98. Ахметов, М.М. Нефтяной кокс: получение, качество, прокаливание, области использования / М.М. Ахметов, Н.Н. Карпинская, Э.Г. Теляшев. – Уфа : Изд-во АО «ИНХП», 2018. – 584.
99. Xu X. et al. Effects of co-carbonization of medium and low temperature refined pitch and high temperature refined pitch on the structure and properties of needle coke // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2023. – Т. 169. – С. 105783.
100. Liu H. et al. Effects of decompressing carbonization on the preparation of needle coke from FCC decant oil // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2022. – Т. 162. – С. 105454.
101. Polyakov A.A., Gorlanov E.S., Mushihin E.A. Analytical Modeling of Current and Potential Distribution over Carbon and Low-Consumable Anodes during Aluminum Reduction Process // Journal of The Electrochemical Society. – 2022. – Т. 169. – №. 5. – С. 053502.
102. Yu Y. et al. Co-carbonization of ethylene tar and fluid catalytic cracking decant oil: Development of high-quality needle coke feedstock // Fuel. – 2022. – Т. 322. – С. 124170.

103. Ramezanzadeh J., Moradi H. Coking // Topics on Oil and Gas. – IntechOpen. – 2022. – 140 с.
104. Simakov A.S., Trifonova M.E., Gorlenkov D.V. Virtual analyzer of the voltage and current spectrum of the electric arc in electric arc furnaces // Russian Metallurgy (Metally). – 2021. – Т. 2021. – №. 6. – С. 713-719.
105. Обзор рынка игольчатого кокса в России, странах ЕАЭС и мире // Инфомайн. – 2024. – С. 122.
106. Рудко В.А., Габдулхаков Р.Р., Пягай И.Н. Научно-техническое обоснование возможности организации производства игольчатого кокса в России // Записки Горного института. – 2023. – №. 263. – С. 795-809.
107. Guilhot L. An analysis of China's energy policy from 1981 to 2020: Transitioning towards to a diversified and low-carbon energy system // Energy Policy. – 2022. – Т. 162. – С. 112806.
108. Wang B. et al. Low-carbon transformation of electric system against power shortage in China: policy optimization // Energies. – 2022. – Т. 15. – №. 4. – С. 1574.
109. Wöhrle T. et al. Discotic liquid crystals // Chemical reviews. – 2016. – Т. 116. – №. 3. – С. 1139-1241.
110. Khoo I. C. Liquid crystals. – John Wiley & Sons. – 2022 – 1369 с.
111. Ганижев А.М., Ли К. Жидкие кристаллы // Концепции, теория и методика фундаментальных и прикладных научных исследований. – 2021. – С. 9-12.
112. Ермаков С. Трибология жидкокристаллических наноматериалов и систем. – Litres. – 2022. – 381 с.
113. Галеева А. И. и др. Композиты лиотропных жидких кристаллов и углеродных с-точек: ориентационные, оптические свойства и поведение в микроканале // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2024. – Т. 24. – №. 2. – С. 32-42.
114. Минько А. А. Физика жидких кристаллов. – Минск: БГУ. – 2017. – 111 с.
115. Chen L. et al. Observation of “in-contact” characteristics of Brooks–Taylor mesophase spheres obtained by high-temperature centrifugation // Carbon. – 2016. – Т. 103. – С. 421-424.

116. Shimanoe H. et al. Understanding mesophase pitch from a lyotropic liquid crystalline perspective //Carbon Reports. – 2023. – Т. 2. – №. 1. – С. 2-22.
117. Ryabchun A., Bobrovsky A. Cholesteric liquid crystal materials for tunable diffractive optics //Advanced Optical Materials. – 2018. – Т. 6. – №. 15. – С. 1800335.
118. Shimanoe H. et al. Understanding mesophase pitch from a lyotropic liquid crystalline perspective // Carbon Reports. – 2023. – Т. 2. – №. 1. – С. 2-22.
119. Obukhova A.V. et al. Production of Needle Coke from Oil and Coal Raw Materials // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – 2024. – Т. 17. – №. 6. – С. 688-711.
120. ГОСТ 33364-2015. Нефть и нефтепродукты жидкие. Определение плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром. – М.: Стандартинформ, 2019. – 16 с.
- 121 ГОСТ 1437-75 Нефтепродукты темные. Ускоренный метод определения серы. – М.: Издательство стандартов, 1994. – 8 с.
- 122 ГОСТ 10120-71 Парафины нефтяные. Метод определения фракционного состава. – М.: Издательство стандартов, 1985. – 32 с.
- 123 ГОСТ 19932-99 (ИСО 6615-93) Нефтепродукты. Определение коксуемости методом Конрадсона. – М.: Стандартинформ, 2006. – 11 с.
- 124 ГОСТ 33-2016 Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости. – М.: ФГБУ "РСТ", 2021. – 39 с.
- 125 ГОСТ 9951-2023 Пек каменноугольный. Метод определения выхода летучих веществ. – М.: ФГБУ "РСТ", 2024. – 9 с.
- 126 ГОСТ 9950-2020 Пек каменноугольный. Методы определения температуры размягчения. – М.: Стандартинформ, 2020. – 20 с.
- 127 ГОСТ 9318-91 (ИСО 335-74) Уголь каменный. Метод определения спекающей способности по Рога. – М.: Издательство стандартов, 1992. – 10 с.
- 128 ГОСТ Р 59250-2020 (ИСО 501:2012) Уголь каменный. Метод определения показателя свободного вспучивания в тигле. – М.: Стандартинформ, 2020. – 16 с.

- 129 Кугатов П.В., Разноушкин А.Е., Жирнов Б.С., Еременко А.Е., Дрындина Д.С. Методика определения температуры размягчения высокоплавких пеков // Кокс и Химия. – 2020. – № 2. – С. 27–30.
- 130 Кугатов П.В., Разноушкин А.Е., Жирнов Б.С., Еременко А.Е., Дрындина Д.С. Методика определения температуры размягчения высокоплавких пеков // Инженерное образование в контексте будущих промышленных революций – синергия-2020. – 2020. – С. 59–65.
- 131 Chwastiak S., Lewis R. T., Ruggiero J. D. Quantitative determination of mesophase content in pitch // Carbon. – 1981. – № 5. – P. 357–363.
- 132 ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1990. – 21 с.
- 133 Rasband W. ImageJ [Электронный ресурс] // National Institutes of Health, USA. – URL: <https://imagej.nih.gov/ij/index.html> (дата обращения: 29.11.2024).
134. ASTM-E562-2019. Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count. – 2019. – 7 с.
- 135 ГОСТ 11011-85 Нефть и нефтепродукты. Метод определения фракционного состава в аппарате АРН-2. – М.: Стандартиформ, 2006. – 28 с.
136. ГОСТ 22692-77 Материалы углеродные. Метод определения зольности. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. – 4 с.
- 137 ГОСТ 11014-2001 Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Ускоренные методы определения влаги. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 9 с.
- 138 ГОСТ 22898-78 Коксы нефтяные малосернистые. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 14 с.
- 139 Кугатов П.В., Кусалиев А.В., Жирнов Б.С. Получение углеродного адсорбента на основе сырого нефтяного кокса путем совместной карбонизации с гидроксидом калия // Кокс и химия. – 2019. – № 1. – С. 23–28.
- 140 Кугатов П.В., Жирнов Б.С. Формованный углеродный адсорбент на основе активированного гидроксидом калия нефтяного кокса // ХТТМ. – 2020. – № 3. – С. 22–25.

- 141 Bui R., Labat M., Aubert J. E. Comparison of the Saturated Salt Solution and the Dynamic Vapor Sorption techniques based on the measured sorption isotherm of barley straw //Construction and Building Materials. – 2017. – Т. 141. – С. 140-151.
- 142 Yu W., Sepehrnoori K., Patzek T. W. Modeling gas adsorption in Marcellus shale with Langmuir and bet isotherms //Spe Journal. – 2016. – Т. 21. – №. 02. – С. 589-600.
- 143 Aduenko A. A., Murray A., Mendoza-Cortes J. L. General theory of absorption in porous materials: restricted multilayer theory //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2018. – Т. 10. – №. 15. – С. 13244-13251.
- 144 Tchikuala E., Mourão P., Nabais J. Valorisation of natural fibres from african baobab wastes by the production of activated carbons for adsorption of diuron //Procedia Engineering. – 2017. – Т. 200. – С. 399-407.
- 145 Prasetyo L. et al. An improved model for N₂ adsorption on graphitic adsorbents and graphitized thermal carbon black—The importance of the anisotropy of graphene //The Journal of Chemical Physics. – 2017. – Т. 146. – №. 18.
- 146 Кане М. Основы исследований, изобретательства и инновационной деятельности в машиностроении. – Litres. – 2019. – 369 с.
- 147 Кочергин В. С., Евсеев Е. Ю. Автоматизированная система обработки результатов эксперимента //Современные материалы, техника и технологии. – 2017. – №. 5 (13). – С. 44-49.
- 148 Chukwudi J. et al. Effect of sample sizes on the empirical power of some tests of homogeneity of variances //International Journal of Mathematics Trends and Technology-IJMTT. – 2019. – Т. 65. – С. 119–134.
- 149 ГОСТ Р ИСО 3534-1-2019 Статистические методы. Словарь и условные обозначения. Часть 1. Общие статистические термины и термины, используемые в теории вероятностей. – М.: Стандартинформ, 2019. – 70 с.
- 150 ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений. – М.: Стандартинформ, 2009. – 50 с.

- 151 Разноушкин А.Е., Хайбуллин А.А., Жирнов Б.С. Исследование термолиза нефтяных пеков из различного сырья // Кокс и химия. – 2019. – № 1. – С. 34–38.
- 152 Базилевский М. П. Аналитические зависимости для некоторых критериев адекватности модели регрессии Деминга // iPolytech Journal. – 2016. – №. 10 (117). – С. 81-89.
- 153 Саадалов Т., Мырзаibraимов Р., Абдуллаева Ж.Д. Методика расчета коэффициента корреляции Фехнера и Пирсона, и их области применения // Бюллетень науки и практики. – 2021. – Т. 7. – №. 10. – С. 270-276.
- 154 Еременко А.Е., Кугатов П.В., Жирнов Б.С. и др. Использование изотропного нефтяного пека для получения гранулированного углеродного адсорбента // Кокс и химия. – 2025. – № 4. – С. 13–16.
- 155 Жирнов Б.С., Сусликов А.В., Еременко А.Е. и др. Оценка спекаемости композитов коксов с нефтяными добавками модифицированным методом рога // Кокс и химия. – 2025. – № 5. – С. 30–35.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Материальные балансы процесса термолиза тяжелых газойлей каталитического крекинга и тяжелой смолы пиролиза
(Обязательное)

Таблица А.1 – Материальный баланс термолиза ТГКК Уфанефтехим проба 1

Продолжительность процесса 40 мин		
Компонент	г	% масс
1	2	3
<i>Взято</i>		
1 ТГКК	120,2	100,00
Итого	120,2	100,00
<i>Получено</i>		
1 газы + потери	4,1	3,4
2 дистиллят	91,8	76,4
3 нефтяной пек	24,3	20,2
Итого	120,2	100,00
Продолжительность процесса 60 мин		
Компонент	г	% масс
<i>Взято</i>		
1 ТГКК	123,4	100,00
Итого	123,4	100,00
<i>Получено</i>		
1 газы + потери	4,2	3,4
2 дистиллят	97,0	78,6
3 нефтяной пек	22,2	18,0
Итого	123,4	100,00

Продолжение таблицы А.1

1	2	3
Продолжительность процесса 80 мин		
Компонент	г	% масс
<i>Взято</i>		
1 ТГКК	116,9	100,00
Итого	116,9	100,00
<i>Получено</i>		
1 газы + потери	3,8	3,3
2 дистиллят	93,8	80,2
3 нефтяной пек	19,3	16,6
Итого	116,9	100,00
Продолжительность процесса 100 мин		
Компонент	г	% масс
<i>Взято</i>		
1 ТГКК	119,2	100,00
Итого	119,2	100,00
<i>Получено</i>		
1 газы + потери	5,3	4,4
2 дистиллят	95,1	79,8
3 нефтяной пек	18,8	15,8
Итого	119,2	100,00
Продолжительность процесса 120 мин		
Компонент	г	% масс
<i>Взято</i>		
1 ТГКК	120,2	100,00
Итого	120,2	100,00
<i>Получено</i>		
1 газы + потери	4,3	3,6
2 дистиллят	98,4	81,9

Продолжение таблицы А.1

1	2	3
3 нефтяной пек	17,5	14,5
Итого	120,2	100,00
Продолжительность процесса 180 мин		
Компонент	г	% масс
<i>Взято</i>		
1 ТГКК	120,1	100,00
Итого	120,1	100,00
<i>Получено</i>		
1 газы + потери	5,1	4,2
2 дистиллят	98,7	82,2
3 нефтяной пек	16,3	13,6
Итого	120,1	100,00

Таблица А.2 – Материальный баланс термоллиза ТГКК Уфанефтехим проба 2

Продолжительность процесса 60 мин		
Компонент	г	% масс
1	2	3
<i>Взято</i>		
1 ТГКК	121,2	100,00
Итого	121,2	100,00
<i>Получено</i>		
1 газы + потери	3,8	3,1
2 дистиллят	101,8	84,0
3 нефтяной пек	15,6	12,9
Итого	121,2	100,00

Продолжение таблицы А.2

1	2	3
Продолжительность процесса 120 мин		
Компонент	г	% масс
<i>Взято</i>		
1 ТГКК	119,0	100,00
Итого	119,0	100,00
<i>Получено</i>		
1 газы + потери	1,8	1,5
2 дистилят	105,2	88,4
3 нефтяной пек	12,0	10,1
Итого	119,0	100,00
Продолжительность процесса 180 мин		
Компонент	г	% масс
<i>Взято</i>		
1 ТГКК	119,7	100,00
Итого	119,7	100,00
<i>Получено</i>		
1 газы + потери	1,8	1,5
2 дистилят	107,6	89,9
3 нефтяной пек	10,3	8,6
Итого	119,7	100,00
Продолжительность процесса 240 мин		
Компонент	г	% масс
<i>Взято</i>		
1 ТГКК	119,8	100,00
Итого	119,8	100,00
<i>Получено</i>		
1 газы + потери	6,9	5,8
2 дистилят	104,0	86,8

Продолжение таблицы А.2

1	2	3
3 нефтяной пек	8,9	7,4
Итого	119,8	100,00
Продолжительность процесса 300 мин		
Компонент	г	% масс
<i>Взято</i>		
1 ТГКК	120,5	100,00
Итого	120,5	100,00
<i>Получено</i>		
1 газы + потери	8,0	6,6
2 дистиллят	104,3	86,6
3 нефтяной пек	8,2	6,8
Итого	120,5	100,00
Продолжительность процесса 360 мин		
Компонент	г	% масс
<i>Взято</i>		
1 ТГКК	119,0	100,00
Итого	119,0	100,00
<i>Получено</i>		
1 газы + потери	5,1	4,3
2 дистиллят	106,9	89,8
3 нефтяной пек	7,0	5,9
Итого	119,0	100,00
Продолжительность процесса 480 мин		
Компонент	г	% масс
<i>Взято</i>		
1 ТГКК	119,8	100,00
Итого	119,8	100,00

Продолжение таблицы А.2

1	2	3
<i>Получено</i>		
1 газы + потери	2,7	2,3
2 дистилят	109,9	91,7
3 нефтяной пек	7,2	6,0
Итого	119,8	100,00
Продолжительность процесса 600 мин		
Компонент	г	% масс
<i>Взято</i>		
1 ТГКК	120,2	100,00
Итого	120,2	100,00
<i>Получено</i>		
1 газы + потери	3,8	3,1
2 дистилят	112,2	93,4
3 нефтяной пек	4,2	3,5
Итого	120,2	100,00

Таблица А.3 – Материальный баланс термолиза ТСП ГПНС при температуре 380 °С

Продолжительность процесса 30 мин		
Компонент	г	% масс
1	2	3
<i>Взято</i>		
1 ТСП	123,8	100,00
Итого	123,8	100,00
<i>Получено</i>		
1 газы + потери	3,1	2,5
2 дистилят	65,0	52,5
3 нефтяной пек	55,7	45,0

Продолжение таблицы А.3

1	2	3
Итого	123,8	100,00
Продолжительность процесса 60 мин		
Компонент	г	% масс
<i>Взято</i>		
1 ТСП	119,7	100,00
Итого	119,7	100,00
<i>Получено</i>		
1 газы + потери	3,0	2,5
2 дистиллят	63,7	53,2
3 нефтяной пек	53,1	44,3
Итого	119,7	100,00
Продолжительность процесса 80 мин		
Компонент	г	% масс
<i>Взято</i>		
1 ТСП	124,5	100,00
Итого	124,5	100,00
<i>Получено</i>		
1 газы + потери	2,7	2,1
2 дистиллят	69,6	55,9
3 нефтяной пек	52,3	42,0
Итого	124,5	100,00
Продолжительность процесса 160 мин		
Компонент	г	% масс
<i>Взято</i>		
1 ТСП	117,5	100,00
Итого	117,5	100,00
<i>Получено</i>		
1 газы + потери	1,7	1,5

Продолжение таблицы А.3

1	2	3
2 дистилят	67,6	57,5
3 нефтяной пек	48,2	41,0
Итого	117,5	100,00

Таблица А.4 – Материальный баланс термолиза ТСП ГПНС при температуре 390 °С

Продолжительность процесса 30 мин		
Компонент	г	% масс
1	2	3
<i>Взято</i>		
1 ТСП	123,0	100,00
Итого	123,0	100,00
<i>Получено</i>		
1 газы + потери	2,8	2,3
2 дистилят	67,9	55,2
3 нефтяной пек	52,3	42,5
Итого	123,0	100,00
Продолжительность процесса 60 мин		
Компонент	г	% масс
<i>Взято</i>		
1 ТСП	124,2	100,00
Итого	124,2	100,00
<i>Получено</i>		
1 газы + потери	2,6	2,1
2 дистилят	71,7	57,7
3 нефтяной пек	49,9	40,2
Итого	124,2	100,00

Продолжение таблицы А.4

1	2	3
Продолжительность процесса 80 мин		
Компонент	г	% масс
<i>Взято</i>		
1 ТСП	125,3	100,00
Итого	125,3	100,00
<i>Получено</i>		
1 газы + потери	3,3	2,7
2 дистиллят	72,9	58,1
3 нефтяной пек	49,1	39,2
Итого	125,3	100,00
Продолжительность процесса 100 мин		
Компонент	г	% масс
<i>Взято</i>		
1 ТСП	121,4	100,00
Итого	121,4	100,00
<i>Получено</i>		
1 газы + потери	1,6	1,3
2 дистиллят	73,7	60,7
3 нефтяной пек	46,1	38,0
Итого	121,4	100,00
Продолжительность процесса 140 мин		
Компонент	г	% масс
<i>Взято</i>		
1 ТСП	125,8	100,00
Итого	125,8	100,00
<i>Получено</i>		
1 газы + потери	2,0	1,6
2 дистиллят	78,5	62,4

Продолжение таблицы А.4

1	2	3
3 нефтяной пек	45,3	36,0
Итого	125,8	100,00

Таблица А.5 – Материальный баланс термолиза ТСП ГПНС при температуре 400 °С

Продолжительность процесса 30 мин		
Компонент	г	% масс
1	2	3
<i>Взято</i>		
1 ТСП	126,2	100,00
Итого	126,2	100,00
<i>Получено</i>		
1 газы + потери	1,4	1,1
2 дистилят	74,3	58,9
3 нефтяной пек	50,5	40,0
Итого	126,2	100,00
Продолжительность процесса 60 мин		
Компонент	г	% масс
<i>Взято</i>		
1 ТСП	131,6	100,00
Итого	131,6	100,00
<i>Получено</i>		
1 газы + потери	2,9	2,2
2 дистилят	79,2	60,2
3 нефтяной пек	49,5	37,6
Итого	131,6	100,00
Продолжительность процесса 80 мин		
Компонент	г	% масс

Продолжение таблицы А.5

1	2	3
<i>Взято</i>		
1 ТСП	121,3	100,00
Итого	121,3	100,00
<i>Получено</i>		
1 газы + потери	2,8	2,3
2 дистиллят	74,8	61,7
3 нефтяной пек	43,7	36,0
Итого	121,3	100,00
Продолжительность процесса 100 мин		
Компонент	г	% масс
<i>Взято</i>		
1 ТСП	123,3	100,00
Итого	123,3	100,00
<i>Получено</i>		
1 газы + потери	2,4	1,9
2 дистиллят	77,9	63,2
3 нефтяной пек	43,0	34,9
Итого	123,3	100,00
Продолжительность процесса 120 мин		
Компонент	г	% масс
<i>Взято</i>		
1 ТСП	125,5	100,00
Итого	125,5	100,00
<i>Получено</i>		
1 газы + потери	2,8	2,2
2 дистиллят	79,6	63,4
3 нефтяной пек	43,1	34,3
Итого	125,5	100,00

Продолжение таблицы А.5

1	2	3
Продолжительность процесса 140 мин		
Компонент	г	% масс
<i>Взято</i>		
1 ТСП	125,2	100,00
Итого	125,2	100,00
<i>Получено</i>		
1 газы + потери	2,1	1,7
2 дистиллят	81,3	64,9
3 нефтяной пек	41,8	33,4
Итого	125,2	100,00
Продолжительность процесса 160 мин		
Компонент	Г	% масс
<i>Взято</i>		
1 ТСП	119,1	100,00
Итого	119,1	100,00
<i>Получено</i>		
1 газы + потери	2,5	2,1
2 дистиллят	78,4	65,9
3 нефтяной пек	38,1	32,0
Итого	119,1	100,00