

УДК 665.642.4

**ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ КОМПОНЕНТОВ СЫРЬЯ
НА ВЫХОД И КАЧЕСТВО ПРОДУКТОВ
ПРОЦЕССА ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ (ОБЗОР)**

**АЙЮБ ЗЕЙН АЛАБДИН, канд. техн. наук, доц. А.А. ЕРМАК
(Полоцкий государственный университет),
канд. техн. наук, доц. А.И. ЮСЕВИЧ
(Белорусский государственный технологический университет, Минск)**

Представлено обобщение литературных данных о влиянии свойств компонентов сырья на выход и качество продуктов процесса замедленного коксования нефтяных остатков. Рассмотрена взаимосвязь выхода продуктов процесса коксования с показателями качества сырья: коксуемостью, плотностью, соотношением С/Н. Проанализированы тенденции изменения свойств, группового химического состава нефтяных остатков и выхода из них кокса с увеличением температуры начала кипения. Представлены различия свойств прямогонных и крекинг-остатков, влияние их химического состава на выход и качество кокса; возможные причины формирования структуры нефтяного кокса. Рассмотрены требования к сырью для получения кокса с высокой анизотропией. Исследована взаимосвязь структуры образующегося кокса с коллоидной устойчивостью и реологическими свойствами коксующейся среды, а также связь показателей качества сырья с образованием в процессе замедленного коксования дробьевого, или «shot», кокса. Проанализированы тенденции изменения выхода и свойств продуктов коксования от происхождения и свойств сырья. Рассмотрено распределение соединений серы по компонентам сырья процесса коксования и взаимосвязь содержания серы в коксе с механизмом жидкофазного термоллиза нефтяных остатков. Показано, что путем изменения свойств, состава сырья и его активации с использованием принципов физико-химической механики нефтяных дисперсных систем, существует возможность целенаправленного регулирования выхода и показателей качества продуктов процесса замедленного коксования.

Ключевые слова: замедленное коксование, компоненты сырья, свойства, дисперсные системы, коллоидная стабильность, выход продуктов, качество продуктов, общие закономерности, структура нефтяного кокса.

Введение. Установки замедленного коксования (УЗК) в составе современных нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) играют важную роль в обеспечении глубины переработки нефти и наряду с нефтяным коксом позволяют получать большое количество светлых нефтепродуктов и газа. Возможность переработки на УЗК различного сырья (тяжелые нефтяные остатки, крекинг-остатки, тяжелые газойли каталитического крекинга, остатки масляного производства, смола пиролиза, нефтешламы и пр.) в сочетании со сравнительно невысокими капитальными и эксплуатационными затратами определяет его особое значение при совершенствовании и оптимизации действующих и разработке перспективных схем переработки нефти. Наличие в схеме завода УЗК высокой производительности также дает возможность НПЗ быстрее адаптироваться к изменению состава перерабатываемой нефти [1; 2].

Процесс замедленного коксования обеспечивает эффективную термодесфальтизацию и деметаллизацию нефтяных остатков, что позволяет использовать образующийся в процессе тяжелый газойль коксования в качестве компонента сырья для установок гидрокрекинга вакуумных газойлей. Таким образом, УЗК в составе НПЗ связывает в единый технологический цикл процессы первичной и глубокой переработки нефти, производство топлив, комплексы по получению смазочных масел и сырья для нефтехимической промышленности, обеспечивая при этом безотходность производства.

Первостепенное влияние на выход и показатели качества продуктов, получаемых в процессе замедленного коксования, оказывает состав и качество поступающего на переработку сырья. Основным компонентом сырья УЗК являются вакуумные остатки первичной переработки нефти (гудроны) с добавкой тяжелых остатков термодеструктивных и термокаталитических процессов, а также побочных продуктов масляного производства, свойства которых зависят от свойств исходного сырья и технологического режима проведения процессов, в ходе которых они получены. Смешивание вышеперечисленных компонентов позволяет регулировать показатели качества и коллоидную устойчивость сырья процесса замедленного коксования.

Настоящий обзор посвящен обобщению литературных данных о влиянии свойств компонентов сырья на выход и качество продуктов процесса замедленного коксования нефтяных остатков.

Исследовательская часть. Качество сырья процесса замедленного коксования оценивают по следующим показателям: коксуемость, плотность, групповой химический состав, а также содержание

сернистых, металлосодержащих соединений, солей и механических примесей [3]. Требования к качеству сырья зависят от целевого назначения процесса коксования – максимальное получение дистиллятных фракций или производство анодного и игольчатого кокса.

Для прогнозирования выхода кокса чаще всего применяется показатель, характеризующий коксуемость сырья, определяемый методом Конрадсона (CCR – Conradson carbon residue) [4]. Однако использование только CCR позволяет прогнозировать выход кокса из перерабатываемого сырья на установках УЗК с погрешностью, которая может достигать (± 25)% [6]. При этом прослеживается следующая закономерность – при увеличении значения показателя CCR выход кокса, бензина и газов в процессе замедленного коксования увеличивается, а выход газойлевых фракций уменьшается.

Коксуемость нефтяных остатков тесно связана с их плотностью. При повышении плотности растут и коксуемость остаточных нефтепродуктов. Это связано с увеличением содержания в них смол и асфальтенов. Поэтому с утяжелением сырья наблюдаются закономерности, аналогичные увеличению его CCR [7].

Выход кокса находится в прямой зависимости от коксуемости и плотности сырья. Но эти зависимости нелинейны. При коксовании высокосмолистых остатков выход кокса превышает коксуемость сырья примерно в 1,5 раза, а при коксовании остатков с пониженной коксуемостью – в 1,8–2 раза [8]. О нелинейности выхода кокса в процессе замедленного коксования от коксуемости сырья свидетельствуют результаты исследований, опубликованные в работе [9]. Путем сопоставимости результатов термогравиметрического анализа (ТГА) сырья с выходом продуктов на лабораторной установке процесса замедленного коксования выявлено, что для сырья с высоким содержанием ароматических углеводородов и асфальтенов результаты сопоставимы, а для сырья с высоким содержанием смол – нет. Зависимость изменения выхода кокса в процессе замедленного коксования высокосмолистого сырья носит экстремальный характер. С увеличением содержанием смол в сырье выход кокса в процессе замедленного коксования вначале увеличивается, затем начинает снижаться. В то же время выход коксового остатка по данным ТГА монотонно возрастает. Это свидетельствует о различии интенсивности и характера процессов, протекающих в сырье с высоким содержанием смол в условиях ТГА и замедленного коксования, и невозможности в полной мере опираться на результаты ТГА исследуемого сырья при прогнозировании выхода продуктов в процессе коксования.

В работе [10] в качестве критерия для прогнозирования выхода продуктов в процессе замедленного коксования предлагается использовать показатель – углеродородный фактор, представляющий собой отношение массового содержания в сырье углерода и водорода (С/Н). Изучена взаимосвязь коксуемости и группового состава сырья с соотношением С/Н. Выявлены закономерности изменения выхода продуктов коксования. Установлено, что с ростом соотношения С/Н у прямогонного сырья в диапазоне от 6,5 до 10 выход кокса и бензина увеличивается, выход газойлей и газов снижается. В результате регрессионного анализа данных лабораторных исследований получены уравнения, позволяющие прогнозировать выход продуктов в процессе замедленного коксования. Показано, что путем изменения глубины отбора при вакуумной перегонке мазута и компаундирования прямогонных остатков можно регулировать выход продуктов в процессе коксования.

С увеличением глубины отбора вакуумного нефтяного остатка возрастают его коксуемость, плотность, соотношение С/Н, снижается отношение выхода кокса к CCR остатка, уменьшается выход остатка на исходную нефть, увеличивается выход кокса на остаток, при этом выход кокса на нефть падает [11]. Увеличение температуры начала кипения гудрона оказывает влияние на его групповой и химический состав – снижается содержание парафино-нафтеновых углеводородов, увеличивается концентрация смолисто-асфальтеновых веществ, соединений серы и металлов.

Очевидно, что кроме свойств сырья на выход и качество продуктов оказывают влияние и технологические параметры процесса замедленного коксования, в частности, температура, давление и коэффициент рециркуляции. Учитывая вышесказанное, прогнозирование выхода продуктов в процессе коксования первичного сырья, состоящего из компонентов различного происхождения, только по плотности, коксуемости и соотношению С/Н неизбежно будет иметь большую погрешность. В связи с этим для более точного прогнозирования выхода продуктов разрабатываются более сложные зависимости, представляющие собой регрессионные уравнения, полученные путем статистической обработки данных, включающие в качестве независимых переменных, как свойства сырья, так и технологические параметры процесса коксования [5; 12].

В качестве сырья процесса замедленного коксования помимо прямогонных остатков могут быть использованы отходы вторичного происхождения (крекинг-остатки, тяжелые газойли каталитического крекинга, смолы пиролиза), отходы масляного производства (асфальты деасфальтизации, экстракты селективной очистки масляных фракций). Отходы вторичного происхождения имеют достаточно существенные отличия от прямогонных остатков как по соотношению высокомолекулярных углеводородов и асфальто-смолистых веществ, так и по химическому составу компонентов. Структура смол и асфальтенов, выделенных из крекинг-остатков, даже при близком соотношении С/Н отличается расположением

конденсированных циклов в пространстве, что обуславливает их неодинаковое поведение в процессе термодеструкции и сказывается на количестве и качестве получаемых промежуточных и конечных продуктов.

Влияние химического состава и свойств нефтяных остатков различного происхождения на выход и качество кокса рассмотрено в обзоре [13]. Введение в сырье коксования добавок с высоким содержанием коксообразующих компонентов способствует увеличению выхода кокса. Дистиллятные крекинг-остатки характеризуются повышенной концентрацией ароматических углеводородов и низким содержанием золы. Выход из них кокса выше, чем при коксовании прямогонного сырья. Получаемый из дистиллятных крекинг-остатков кокс имеет небольшой выход летучих, пониженное содержание серы по сравнению с исходным сырьем, незначительное содержание ванадия и других зольных элементов.

Качество и происхождение сырья определяет не только выход, но и структуру кокса, от которой зависит его дальнейшее использование [3]. Рядовой кокс, получаемый в процессе замедленного коксования, выглядит как губка. Поэтому его называют губчатый, или *sponge*, кокс. Из специально подготовленного сырья может быть получен кокс как изотропной, так и анизотропной структуры. Наиболее ценным видом кокса, который может быть получен в процессе замедленного коксования, является игольчатый, или *needle*, кокс, который используется при производстве крупногабаритных графитированных электродов, применяемых при выплавке стали в электросталеплавильных печах.

В качестве сырья для производства игольчатого кокса традиционно используются: дистиллятные крекинг-остатки от крекирования малосернистых или гидрообессеренных газойлевых фракций прямогонного или вторичного происхождения, очищенные от катализаторной пыли тяжелые газойли каталитического крекинга, смолы процесса пиролиза. Сырье должно иметь высокую плотность, повышенное содержание конденсированных ароматических углеводородов и низкое содержание веществ, не растворимых в бензоле, отсутствие компонентов нерастворимых в хинолине, умеренную коксуемость и содержание асфальтенов, низкую зольность и содержание серы. Высокое содержание серы в коксе приводит к растрескиванию электродных заготовок в процессе их графитизации [14; 15].

Нефтяные коксы с высокой анизотропией можно получить только из ароматизированных дистиллятных видов сырья с низким содержанием гетероорганических соединений. Это связано с химическими превращениями компонентов сырья под действием температуры и особенностями процесса замедленного коксования.

Коксование представляет собой сложный химический процесс, включающий протекание реакций термического крекинга молекул исходного сырья и реакций полимеризации, конденсации и уплотнения продуктов крекинга, приводящих через жидкокристаллическое (мезофазное) состояние к образованию кокса. Таким образом, процесс образования кокса в жидкой фазе можно разделить на три основные стадии [5]:

– на первой стадии в результате протекания реакций термодеструкции и конденсации происходит накопление в жидкой фазе высококонденсированных ароматических углеводородов. Стадия сопровождается образованием пека;

– на второй стадии в коксуемой массе формируются жидкие кристаллы – мезофаза. Чтобы добиться ориентированной укладки слоев в жидком кристалле, необходима достаточно высокая подвижность макромолекул в коксуемой массе. Для образования достаточно крупных кристаллов мезофаза должна сохранять пластичность в течение длительного времени. Для получения анизотропного кокса в коксуемой массе не должно быть карбоидов, т.к. они блокируют рост жидкого кристалла. Коксуемая масса в момент образования мезофазы не должна содержать много асфальтенов, т.к. они могут привести к образованию большого количества зародышей и быстрой потере пластичности. В результате будет образовываться кокс с менее упорядоченной структурой;

– на третьей стадии в результате отщепления от макромолекул основной массы водорода, метильных групп и части гетероатомов образуются твердые кристаллиты кокса.

Термический крекинг является эндотермическим процессом. Для его протекания требуется подвод тепла извне. Реакции уплотнения протекают с выделением тепла. Наиболее склонны к реакциям уплотнения и образованию кокса ароматические углеводороды, смолы и асфальтены. Предельные углеводороды, в частности алканы, в процессе коксования преимущественно подвергаются термическому крекингу. Циклоалканы занимают промежуточное положение. Непредельные углеводороды играют значительную роль в процессах образования кокса. При этом они склонны к взаимодействию как друг с другом с образованием олигомеров и полимеров, так и с ароматическими углеводородами. Суммарный тепловой эффект процесса замедленного коксования эндотермический. Однако чем выше плотность исходного сырья и содержание в нем компонентов, склонных к реакциям уплотнения, тем эндотермический эффект процесса будет ниже. В результате перепад температуры по высоте камеры коксования уменьшится, т.е. средняя температура увеличится, что приведет, при прочих равных условиях, к интенсификации процессов термического крекинга. В итоге выход кокса станет ниже, но его плотность увеличится.

Кокс, полученный из высокопарафинистого сырья, из-за значительного перепада температур между верхом и низом камеры коксования при одинаковых технологических параметрах проведения процесса содержит больше летучих веществ и имеет меньшую механическую прочность, чем кокс из высокоароматизированного сырья.

Пространственная молекулярная структура обуславливает малую подвижность компонентов крекинг-остатков остаточного происхождения. Компоненты крекинг-остатков дистиллятного происхождения содержат молекулы, сконденсированные, главным образом, в двухмерной плоскости, что позволяет им иметь повышенную подвижность. Для характеристики подвижности остатка может быть использована величина, зависящая от температуры размягчения и коксуемости сырья, – фактор качества сырья (ФКС) [16]. Чем более подвижен остаток (выше значение ФКС), тем более он пригоден для получения кокса специального назначения. При одинаковой коксуемости сырья выход кокса из крекинг-остатка всегда больше, чем из гудрона той же нефти. При этом выше истинная плотность кокса.

Для получения кокса анизотропной структуры необходимо сырье, богатое конденсированными ароматами с короткими боковыми радикалами, не содержащее твердых карбоидных частиц, и с низким содержанием серы и металлов. Конденсированные ароматы с короткими боковыми цепями в процессе карбонизации формируют жидкокристаллическую фазу – мезофазу, образование и рост которой в дисперсионной среде является предпосылкой будущей упорядоченной, в идеале – игольчатой, структуры кокса. Благоприятная молекулярная структура сырья способствует формированию гексагональной углеродной сетки, близкой к структуре графита. Длинные алкильные цепи алкиларенов сырья препятствуют образованию упорядоченной решетки кокса.

Большое содержание в коксующейся массе карбоидных частиц способствует образованию кокса изотропной структуры. Такой кокс плохо графитируется и практически не проводит ток, что связано с присутствием в нем молекул фуллеренов [3]. Предполагается, что подобные структуры образованы из сырья, содержащего карбоиды, которые по своему строению схожи с термической сажей. Одним из способов модифицирования сырья процесса коксования при получении кокса изотропной структуры является введение в него технического углерода [17].

В ходе процесса замедленного коксования может образовываться кокс в виде твердых круглых шариков или гранул размером с картель и крупнее. Такой кокс называют дробьевидным, или *shot*, коксом. Губчатый кокс может содержать гранулы дробьевидного кокса. Образование дробьевидного кокса в процессе коксования нежелательно, т.к. это может нарушить работу коксового барабана. Из-за высокой плотности слоя кокса не удастся провести его эффективное охлаждение. Возможны проблемы с выгрузкой и гидрозрезкой кокса. Дробьевидный кокс имеет низкое содержание летучих веществ и высокую прочность. Ухудшается его показатель размолоспособности по Хардгроу (HGI – Hardgrove grindability index).

Образованию дробьевидного кокса способствуют высокие температуры проведения процесса коксования. Нижним пределом возможного образования такого кокса является температура на входе вторичного сырья в камеру коксования (483–486) °С [18]. Однако доминирующим фактором является качество исходного сырья, в частности, его плотности. При плотности сырья 10° API и более (1000,0 кг/м³ и менее) образование дробьевидного кокса маловероятно [19].

Качество сырья оказывает влияние на выход и свойства газов и дистиллятных фракций процесса коксования. Выход газа при коксовании гудрона несколько выше, чем при коксовании крекинг-остатков, что обусловлено меньшей степенью ароматизации молекул, входящих в состав гудрона. Наибольшее относительное количество газов, по сравнению с коксованием смол и масел, выделяется в процессе коксования асфальтенов. При одинаковом технологическом режиме коксования и газоразделения газы коксования асфальта деасфальтизации и крекинг-остатка (по сравнению с газами коксования гудрона и экстракта) имеют более высокое суммарное содержание метана и этана. При этом содержание в газах олефинов почти в 2 раза меньше [12]. При коксовании дистиллятных крекинг-остатков содержание сероводорода в газе значительно ниже, чем при коксовании гудрона, что свидетельствует о большей термостабильности входящих в крекинг-остаток сероорганических соединений [20].

Различия в качестве исходного сырья больше сказываются на составе и свойствах газойлевых фракций и в меньшей степени на свойствах бензина коксования. Так, при повышении плотности, коксуемости и снижении содержания в сырье парафинафтеновых углеводородов незначительно растет плотность бензина (за счет увеличения содержания в нем ароматических и нафтеновых углеводородов и снижения содержания парафинов) и резко увеличивается содержание в нем серы. Утяжеление сырья, особенно введение в его состав остатков термического крекинга, способствует существенному увеличению плотности легкого и тяжелого газойлей коксования за счет увеличения содержания в них полициклических ароматических соединений. При этом наблюдается рост содержания в газойлях коксования серы и снижение содержания олефинов [5].

Важнейшим показателем качества получаемого кокса, определяющим область его применения, является содержание в нем серы. Высокое содержание серы в коксе ухудшает его качество, является причиной растрескивания изделий при их производстве и термообработке, загазованности производственных помещений и окружающей среды.

Как правило, чем больше серы в сырье, тем больше ее в коксе. Однако в ряде случаев можно наблюдать ситуацию, когда содержание серы в коксе существенно выше содержания серы в сырье, и наоборот. При коксовании прямогонных нефтяных остатков содержание серы в коксе относительно содержания ее в сырье обычно возрастает, а при коксовании крекинг-остатков – снижается. При этом количественной оценки, которая бы позволила прогнозировать величину соотношения содержания серы в коксе и сырье, пока не существует, и можно надежно оценить ее только экспериментально [11].

Основными причинами получения кокса с различным содержанием серы являются неравномерное ее распределение по компонентам нефтяных остатков и различная реакционная способность смеси этих компонентов в процессе карбоидообразования. Максимум содержания серы в гудроне приходится на спиртобензолные смолы и тяжелые ароматические углеводороды, а в крекинг-остатке – на легкие и средние ароматические углеводороды. Для легких ароматических углеводородов крекинг-остатков, содержащих максимальное количество серы, характерен минимальный коэффициент реакционной способности, тогда как для спиртобензолных смол гудрона этот коэффициент максимален, т.е. основные коксообразующие компоненты крекинг-остатков обладают меньшим серосодержанием, чем аналогичные компоненты гудрона. Легкие и средние ароматические углеводороды крекинг-остатков, обладающие максимальным серосодержанием и минимальной реакционной способностью, не вовлекаясь в процесс коксования, удаляются из зоны реакции и обуславливают высокое содержание серы в газойлях [21].

Повышение содержания серы в мальтенах остатков коксования свидетельствует, что в них концентрируются сераорганические соединения преимущественно циклического характера. Одновременно повышается степень ароматичности мальтенов вследствие протекания реакций дегидрополиконденсации ароматических и нафтеноароматических углеводородов. Атомарный водород, выделяющийся в ходе этих реакций, способствует гидрогенолу соединений серы. Интенсивное образование карбоидов при коксовании гудрона и, как следствие, быстрая потеря подвижности коксующейся массы затрудняет молекулярные перегруппировки с участием водорода и диффузию продуктов разложения сернистых соединений за пределы этих структурных элементов коксующейся массы [22], т.е. возникает так называемый клеточный эффект, характерный для жидкофазного термолитического разложения нефтяных остатков.

Важным показателем качества нефтяного кокса является его зольность. Высокое содержание золы в коксе ограничивает его применение в электродной промышленности, ухудшает электротехнические качества кокса (электропроводность, удельное электросопротивление). Зольность кокса зависит от содержания в сырье механических примесей, солей и металлоорганических соединений. Соли и механические примеси попадают в нефть с пластовыми водами при ее добыче в виде растворимых и нерастворимых (пески и глины) веществ, а также при зашлаковывании нефтей. Металлоорганические соединения в основном содержатся в смолисто-асфальтеновых веществах прямогонных нефтяных остатков и в тяжелых продуктах их крекинга. В связи с этим кокс с низкой зольностью можно получать только из дистиллятных крекинг-остатков или из деасфальтизованного остаточного сырья [20].

Снижению зольности кокса, получаемого из остаточного сырья, способствует глубокое обессоливание, а также максимальное удаление механических примесей из нефти. Помимо повышения зольности кокса, содержащиеся в сырье соли и механические примеси, могут оседать в реакционных змеевиках печи, и вызывать их закоксовывание. Особенно нужно обратить внимание на стадию зашлаковывания нефти. Так, в работах [23; 24] установлено, что при увеличении содержания в сырьевой смеси натрия выше 15 мг/кг наблюдается существенное сокращение продолжительности непрерывной работы печи установки замедленного коксования.

На интенсивность отложения кокса в змеевике печи влияет также коллоидная устойчивость сырья процесса коксования, зависящая от его группового состава. Согласно современным представлениям остатки от переработки нефти представляют собой нефтяные дисперсные системы (НДС), основным структурным элементом которых являются сложные структурные единицы (ССЕ) [25; 26]. Известно, что основным структурообразующим компонентом в НДС являются асфальтены. Растворимость, а следовательно, и коллоидная устойчивость асфальтенов в карбонизирующей системе зависят от растворяющей способности дисперсионной среды. Хорошими растворителями асфальтенов являются ароматические углеводороды, плохими – парафины и парафинонафтеновые углеводороды. Коллоидную устойчивость асфальтенов можно повысить путем увеличения содержания в системе высокомолекулярных ароматических углеводородов и смол, которые, в соответствии с их потенциалом межмолекулярного взаимодействия, формируют сорбционно-сольватную оболочку. Образование карбенов и, в конечном итоге, кокса происходит лишь при достижении пороговой концентрации асфальтенов, зависящей от растворяющей способности дисперсионной среды.

В связи с вышесказанным сырье процесса коксования нефтяных остатков можно рассматривать с позиций физико-химической механики нефтяных дисперсных систем (НДС), согласно которым путем различных физических и химических воздействий можно целенаправленно регулировать, помимо коллоидной устойчивости компонентов сырья, их реакционную способность, а значит, выход и качество получаемого кокса. В работе [27] был выявлен механизм ступенчатого фазового перехода при образовании кокса. Показано, что качество кокса зависит от соответствия скорости вырождения сольватной оболочки ССЕ изменению технологических факторов (в первую очередь температуры) процесса.

На основании ряда исследований, результаты которых систематизированы в работе [28], сделан вывод, что в процессах термополиконденсации высокомолекулярных углеводородных систем выход углеродистых продуктов определяется не только химической природой сырья, но и энергией активации его вязкого течения, которая является мерой энергии межмолекулярного взаимодействия и связана с коксуемостью нефтяных пеков. В высокотемпературных процессах реакционная способность и свойства высокомолекулярных систем определяются их реологическими свойствами. При этом выход кокса в технологических процессах коксования зависит, прежде всего, от реологических свойств сырья в вязкотекучем состоянии.

В работе [29] показано, что по реологическим характеристикам сырья, в частности по продолжительности сохранения его текучести в ходе процесса коксования, можно судить о структуре получаемого кокса. Так, на кривых изменения вязкости во времени у нефтяных асфальтитов наблюдается небольшой период отверждения. Для дистиллятных крекинг-остатков, наоборот, при идентичных температурах область отверждения значительно шире, т.е. текучесть сохраняется дольше. Первый тип сырья дает плохо графитизирующийся мелкозернистый кокс, второй – кокс игольчатой структуры. Чем дольше коксующаяся масса находится в вязкотекучем состоянии, т.е. сохраняет агрегативную устойчивость, тем продолжительнее стадия жидкофазного термоллиза компонентов сырья, больше образуется дистиллятных продуктов, ниже выход кокса, при этом его структура более анизотропна. При этом асфальтены и образовавшиеся из них карбоиды более длительное время находятся в объеме без осаждения в отдельную фазу и претерпевают более глубокие химические превращения – обрыв боковых цепочек, образование крупных блоков поликонденсированных ароматических структур и т.д.

Высокая реакционная способность и склонность к структурообразованию у асфальтенов обусловлена их парамагнетизмом [30]. Формирование вокруг асфальтенов оболочки из диамагнитных молекул препятствует их укрупнению. При этом в условиях термического крекинга продолжительность и эффективность стабилизирующего действия диамагнитных молекул будет определяться их термической стабильностью.

Нефтяные остатки представляют собой коллоидные системы, в которых асфальтены стабилизированы смолами. Такая система является устойчивой в области температур, при которых смолистые соединения не разлагаются. В условиях крекинга поверхностные свойства смол исчезают и создаются условия для коагуляции асфальтенов [31]. Помимо смол асфальтены способны притягивать и ароматические углеводороды. Хотя последние и менее поверхностно активны, чем смолы, они обладают более высокой термической стабильностью. В результате асфальтены удерживаются в диспергированном состоянии, и хотя часть из них превращается в карбоиды, в среде с высоким содержанием ароматических углеводородов они не укрупняются и сохраняют высокую седиментационную устойчивость.

В работах [32; 33] установлено, что наибольшим стабилизирующим эффектом по отношению к асфальтенам в процессе термической деструкции обладают гомологи нафталина с числом углеродных атомов в цепи не более двух и имеющих ассиметричное строение. При их добавлении в сырье достигается максимальное снижение вязкости крекинг-остатков, а частицы образующихся карбоидов имеют наименьший размер. Использование в качестве добавки в сырье термокрекинга полициклических ароматических углеводородов не дает заметного эффекта ни по снижению вязкости крекинг-остатка, ни по уменьшению размеров карбоидов. Это явление связано с меньшей термической стабильностью полициклических ароматических углеводородов по сравнению с бициклическими, а также особенностями их термодеструкции. В соответствии с двухканальной схемой превращений групповых компонентов сырья жидкофазного термоллиза, полициклические ароматические углеводороды в процессе термокрекинга могут превращаться в карбоиды, минуя стадию перехода в асфальтены [11].

Потенциально регулировать коллоидную устойчивость сырья и выход продуктов на стадии жидкофазного термического крекинга процесса коксования можно путем введения различных активирующих добавок, содержащих в своем составе поверхностно-активные вещества, обладающие пептизирующими и стабилизирующими свойствами по отношению к асфальтенам и карбоидам. При этом ожидается, что такие добавки повлияют как на выход, так и на свойства продуктов процесса замедленного коксования [34; 35].

Заключение. Путем изменения свойств, состава сырья и его активации с использованием принципов физико-химической механики нефтяных дисперсных систем существует возможность целенаправленного регулирования выхода и показателей качества продуктов процесса замедленного коксования. Но из-за сложного химического состава и коллоидной природы сырья, а также процессов, протекающих на стадиях жидкофазного термолитического разложения, образования мезофазы пека и нефтяного кокса, достаточно точное прогнозирование влияния свойств компонентов сырья на выход и качество продуктов в промышленном процессе замедленного коксования нефтяных остатков является крайне сложной задачей. В подавляющем большинстве случаев надежные результаты можно получить только экспериментально. При этом необходимо учитывать не только свойства сырья, но и технологические параметры процесса коксования, а также индивидуальные особенности отдельно взятой промышленной установки замедленного коксования.

Выявленные и систематизированные в настоящей работе общие закономерности изменения выхода и качества продуктов в зависимости от свойств сырья процесса коксования могут быть использованы для первичного выбора направления оптимизации состава сырья по заданному критерию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Направления развития процесса замедленного коксования в схемах отечественных нефтеперерабатывающих заводов / Р.Г. Габбасов [и др.] // Нефтегазовое дело. – 2010. – Т. 8, № 2 – С. 90–93.
2. Эллиот, Дж.Д. Замедленное коксование: новаторство и перспективы / Дж.Д. Эллиот // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. – № 2. – С. 9–17.
3. Капустин, В.М. Технология переработки нефти. В 4 ч. / В.М. Капустин, А.А. Гуреев. – М. : Химия, 2015. – Ч. 2 : Физико-химические процессы. – 400 с.
4. Ancheyta, Jorge. Modeling of processes and reactors for upgrading of heavy petroleum / Jorge Ancheyta. – USA : CRC Press, 2013. – P. 551.
5. Ежов, Б.М. Проблемы развития производства электродного кокса / Б.М. Ежов. – Уфа : БАШНИИ НП, 1975. – Вып. XIII. – 322 с.
6. Основные процессы нефтепереработки. Справочник : [пер. с англ. 3-го изд.] / Р.А. Мейерс [и др.] ; под ред. О.Ф. Глаголевой, О.П. Лыкова. – СПб. : Профессия, 2011. – 944 с.
7. Kayode, Coker. Petroleum Refining Design and Applications. Handbook / Coker Kayode. – Scrivener Publishing, 2018. – 640 p.
8. Бендеров, Д.И. Процесс замедленного коксования в необогреваемых камерах / Д.И. Бендеров, Н.Т. Походенко, Б.И. Брондз. – М. : Химия, 1976. – 176 с.
9. The use of thermogravimetry as a means of predicting the performance of coke in delayed coking of a residue of Venezuelan origin / Meza Alejandra [et al.] // Journal of Thermal Analysis & Calorimetry. – 2019. – Vol. 137, Is. 4. – P. 1329–1339.
10. Кузора, И.Е. Эффективность процесса замедленного коксования при многовариантных режимах работы : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.08, 05.17.07 / И.Е. Кузора. – Ангарск, 2007. – 169 л.
11. Современные и перспективные термолитические процессы глубокой переработки нефтяного сырья / Г.Г. Валявин [и др.] ; под ред. С.А. Ахметова. – СПб. : Недра, 2010. – 224 с.
12. Albers, John E. Modeling of a delayed coker. A thesis in chemical engineering. Submitted to the Graduate Faculty of Texas Tech University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of science in chemical engineering / John E. Albers. – 1992. – P. 92.
13. Варфоломеев, Д.Ф. Сырье коксования и эффективность его использования / Д.Ф. Варфоломеев, А.И. Стехун. – М. : ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1987. – 55 с.
14. Процесс замедленного коксования и производство нефтяных коксов, специализированных по применению / Г.Г. Валявин [и др.] // Территория НЕФТЕГАЗ. – 2011. – № 8. – С. 44–48.
15. Хайрудинов, И.Р. Перспектива расширения сырьевой базы для получения игольчатого кокса / И.Р. Хайрудинов, А.А. Тихонов, М.М. Ахметов // Башк. хим. журнал. – 2011. – Т. 18, № 3. – С. 103–111.
16. Сюняев, З.И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса / З.И. Сюняев. – М. : Химия, 1973. – 296 с.
17. Способ получения изотропного кокса : пат. RU 2 639 904 : МПК C10B 55/00 // В.П. Запорин, С.В. Сухов, Р.А. Шайбаков, А.В. Ситдикова ; дата публ.: 25.12.2017.
18. Красюков, А.Ф. Нефтяной кокс / А.Ф. Красюков. – М. : Химия, 1966. – 264 с.
19. Lieberman, Norman P. Troubleshooting Process Operations / Norman P. Lieberman. – Fourth Edition. – PennWell Corporation, 2009. – 762 p.
20. Ахметов, М.М. Получение малосернистых коксов из сернистых нефтей / М.М. Ахметов – Уфа : Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2010. – 180 с.
21. О природе серы в нефтяных коксах / Д.Ф. Варфоломеев [и др.] // Химия твердого топлива. – 1984. – № 4. – С. 128–132.
22. Ахметов, М.М. Механизм удаления серы и формирования углеродной матрицы сернистых коксов на стадиях карбонизации и кристаллизации / М.М. Ахметов // Химия твердого топлива. – 1991. – № 2. – С. 88–100.
23. Advances in delayed coking heat transfer equipment / K.A. Catala [et al.] // Hydrocarbon Processing. – 2009. – Vol. 88, No. 2. – P. 45–54.

24. Влияние концентрации натрия на коксуюемость исходного сырья в змеевиках печей на установке замедленного коксования в ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» / А.Ю. Глухов [и др.] // Вестн. Перм. нац. исслед. политехн. ун-та. Химическая технология и биотехнология. – 2015. – Вып. 4. – С. 161–172.
25. Сюняев, З.И. Нефтяные дисперсные системы / З.И. Сюняев, Р.З. Сафиева, Р.З. Сюняев. – М. : Химия, 1990. – 224 с.
26. Туманян, Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем / Б.П. Туманян. – М. : Техника, 2000. – 335 с.
27. Кузеев, И.Р. Структурная организация нефтяных пеков / И.Р. Кузеев, Д.В. Куликов, А.А.Хайбуллин // Нефть и газ. – 1997. – № 4. – С. 93–101.
28. Физико-химические особенности термолитиза сложных углеводородных систем. Эксперимент. Теория. Технология / Г.Г. Валявин [и др.] ; под ред. проф. М.Ю. Долматова. – СПб. : Недра, 2017. – 352 с.
29. Зиннуров, Э.Х. Применение вискозиметрических характеристик нефтяных остатков для совершенствования процесса коксования : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.07 / Э.Х. Зиннуров. – М., 1984. – 199 л.
30. Унгер, Ф.Г. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов / Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева. – Новосибирск : Наука, 1995. – 192 с.
31. Высокосернистые нефти и продукты их переработки : Тр. БАШНИИ НП / под ред. Г.И. Каледова. – М. : Химия, 1968. – Вып. VIII. – 296 с.
32. Антипенко, В.Р. Влияние термообработки на реакционную способность компонентов остаточных фракций нефтей различных типов / В.Р. Антипенко, О.А. Ершова // Изв. Том. политехн. ун-та. – 2009. – Т. 314, № 3. – С. 122–127.
33. Низамова, Г.И. Закономерности кинетики жидкофазного термолитиза и совершенствование технологии процесса висбрекинга : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.07 / Г.И. Низамова. – Уфа, 2016. – 125 л.
34. Промотированный висбрекинг гудрона / Н.Н. Белов [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1989. – № 12. – С. 6–8.
35. Комплексная переработка остаточных продуктов процессов вторичной переработки нефти [Электронный ресурс] : курс лекций / А.А. Ермак [и др.]. – Новополоцк : ПГУ, 2017. – 35 с. – Режим доступа: <http://elib.psu.by:8080/handle/123456789/20882>. – Дата доступа: 14.04.2020.

Поступила 16.06.2020

INFLUENCE OF PROPERTIES OF RAW MATERIAL COMPONENTS ON THE YIELD AND QUALITY OF PRODUCTS OF THE PROCESS OF DELAYED COKING OF OIL RESIDUES (OVERVIEW)

AYUB ZANE ALADIN, A. YERMAK, A. YUSEVICH

A summary of literature data on the influence of the properties of raw material components on the yield and quality of products of the process of delayed coking of oil residues is presented. The relationship between the output of products from the coking process and the quality of raw materials: coking capacity, density, C/N ratio is considered. The trends of changes in the properties, group chemical composition of oil residues and the output of coke from them with an increase in the boiling point are indicated. Differences in the properties of straight-run and cracking residues, the influence of their chemical composition on the yield and quality of coke are considered. Possible reasons for the formation of the structure of petroleum coke are analyzed. The requirements for raw materials for obtaining coke with high anisotropy are considered. The relationship between the structure of the resulting coke and colloid stability and rheological properties of the coking medium is shown. The relationship of raw material quality indicators with the formation of shot-shaped or "shot" coke during slow coking is considered. Trends in the yield and properties of coking products from the origin and properties of raw materials are analyzed. The distribution of sulfur compounds in the raw materials components of the coking process and the relationship of the sulfur content in the coke with the mechanism of liquid-phase thermolysis of oil residues are considered. It is shown that by changing the properties, composition of raw materials and its activation using the principles of physical and chemical mechanics of oil dispersed systems, it is possible to purposefully regulate the yield and quality indicators of products of the delayed coking process.

Keywords: *delayed coking, raw material components, properties, dispersed systems, colloidal stability, product yield, product quality, general patterns, structure of petroleum coke.*