

ПОЛУЧЕНИЕ КОКСОВ ИЗ ПАСТ ЭЛЕКТРОКРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

А.И. Николаев, доцент

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива
им. А.Н. Баикирова МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 117571 Россия

Автор для переписки, e-mail: nicolaevai@mail.ru

Представлены результаты исследований, показавших, что на основе паст электрокрекинга углеводородного сырья могут быть получены нефтяные коксы. Сопоставление значений характеристик полученных коксов с характеристиками коксов, выпускаемых в промышленности, дает возможность предполагать, что коксы, полученные при коксовании паст электрокрекинга, могут быть использованы в алюминиевой промышленности, производстве абразивов и графитовой продукции.

Ключевые слова: коксование, нефтяной кокс, пасты электрокрекинга, электрокрекинг.

Разложение углеводородного сырья в процессе электрокрекинга сопровождается образованием сажи, которая диспергируется в сырье, образуя суспензию. Промежуточным продуктом фильтрации суспензии является сажесодержащая паста.

Повышение плотности (молекулярной массы) и содержания ароматических углеводородов в составе сырья процесса коксования приводит к возрастанию выхода кокса. Это связано с тем, что образование кокса происходит в результате поэтапного превращения исходного сырья в смолы, асфальтены, кокс [1]. Иначе говоря, для образования кокса необходимо, чтобы в составе сырья присутствовали ароматические углеводороды, которые, вступая в параллельно-последовательные реакции деструкции и уплотнения, образуют кокс. Следует отметить, что в процессе электрокрекинга жидкая фаза обогащается ароматическими углеводородами [2, 3], которые будут присутствовать и в составе паст. Это позволяет предполагать, что пасты электрокрекинга углеводородного сырья можно использовать в качестве основы для получения коксов.

Объектами исследования являлись пасты электрокрекинга, полученные при разложении дизельной (ПЭ1) и масляной (ПЭ2) фракций нефти. Плотность паст ПЭ1 и ПЭ2 составляла 1.0283 и 1.2104 г/см³, соответственно, содержание сажи в пастах ~10% мас.

В табл. 1 представлены результаты исследований влияния температуры на выход углеродного остатка, образующегося при коксовании паст.

Видно, что в температурном диапазоне 450–550°C выход углеродного остатка изменяется по экстремальной зависимости с максимумом при 500°C.

Коксование пасты ПЭ2 позволяет проводить процесс с выходом углеродного остатка, примерно в 1.3 раза большим по сравнению с пастой ПЭ1. Это объясняется тем, что в составе

пасты ПЭ2 содержится большее по сравнению с пастой ПЭ1 количество аренов (75.5 и 69.1% мас., соответственно).

Таблица 1. Влияние температуры коксования на выход углеродного остатка

| Температура, °С | Выход углеродного остатка, % мас. | |
|-----------------|-----------------------------------|------|
| | ПЭ1 | ПЭ2 |
| 450 | 9.9 | 14.3 |
| 475 | 11.5 | 15.9 |
| 500 | 13.1 | 17.5 |
| 525 | 10.1 | 14.5 |
| 550 | 8.8 | 13.2 |

Возрастанию выхода углеродного остатка при коксовании паст способствует увеличение давления. Так, при давлении 0.115 МПа выход углеродного остатка составил 14% мас. для пасты ПЭ1 и 18.9% мас. для ПЭ2.

Следует отметить, что в процессе получения паст содержание сажи в них может изменяться. В связи с этим представлялось целесообразным рассмотреть влияние данной характеристики (концентрации сажи в пасте) на образование углеродного остатка в процессе коксования паст.

Исследования проводили с использованием модельных паст, которые были получены в результате добавления в пасту ПЭ1 технического углерода марок П324, П514 и П803. Результаты коксования модельных паст представлены в табл. 2.

Видно, что выход углеродного остатка возрастает по мере увеличения содержания сажи в пасте и стабилизируется при достижении концентрации твердой фазы в пасте, равной 12% мас.

Увеличение выхода углеродного остатка зависит не только от количества сажи, содержащейся в пасте, но и от ее характеристик. Так, выход углеродного остатка коксования паст, содержащих 12% мас. сажи, составил 20 и 45% мас. для паст с добавлением технического углерода марок П324 и П803, соответственно.

Таблица 2. Влияние концентрации твердой фазы в модельных пастах на выход (% мас.) углеродного остатка

| Концентрация твердой фазы в модельной пасте, % мас. | Марка технического углерода | | |
|---|-----------------------------|------|------|
| | П324 | П514 | П803 |
| 10.0 (исходная паста) | 13.1 | 13.1 | 13.1 |
| 10.5 | 15.5 | 18.2 | 25.2 |
| 11.0 | 18.0 | 25.1 | 35.8 |
| 12.0 | 20.0 | 35.0 | 45.0 |
| 15.0 | 20.0 | 35.0 | 45.0 |
| 20.0 | 20.0 | 35.0 | 45.0 |

Полученный результат может быть объяснен тем, что сажа, содержащаяся в пасте, представляет собой частички, которые, соединяясь в цепи или гроздья, образуют агломераты. Для такой структуры характерно наличие пор,

объем которых зависит от размеров сажевых частичек. Из данных, представленных в табл. 3, видно, что чем крупнее частицы сажи, образующие пору, тем больше ее эквивалентный диаметр.

Таблица 3. Характеристики технического углерода

| Наименование показателя | Технический углерод марки | | |
|---|---------------------------|-------|-------|
| | П324 | П514 | П803 |
| Удельная адсорбционная поверхность, м ² /г | 84 | 40 | 15 |
| Средний диаметр частиц, нм | 34 | 67 | 221 |
| Эквивалентный диаметр поры, нм | 52.7 | 140.7 | 839.8 |
| Диаметр входного отверстия в пору, нм | 27.2 | 70.5 | 368.3 |

Если каждую из пор рассматривать как микрореактор процесса коксообразования, то вполне очевидно, что увеличение суммарного объема таких реакторов и свободный доступ к ним жидкой фазы пасты за счет возрастающего диаметра входного отверстия поры будет повышать производительность, т. е. увеличивать выход образующегося углеродного остатка.

Изменить содержание сажи в пасте возможно в результате предварительной подготовки пасты. Так, процесс сушки пасты ПЭ1 проводили при температуре 130°C в токе воздуха и инертного газа до прекращения изменения массы образца. Содержание сажи в полученных образцах составляло примерно 14% мас.

Коксование предварительно подготовленных паст при температуре 500°C показало, что выход углеродного остатка возрастает в сравнении с исходной пастой. Так, при коксовании исходной пасты ПЭ1 выход углеродного остатка составлял 13.1% мас., предварительно подготовленных паст в инертной среде и токе воздуха – 19 и 21% мас., соответственно.

Следует отметить, что выход углеродного остатка, полученного при коксовании предварительно подготовленной пасты в инертной среде, сопоставим с результатами коксования модельной пасты с добавлением технического углерода П324. В то же время, при коксовании пасты, подсушенной в токе воздуха, отмечается больший выход. Это обусловлено тем, что при сушке пасты в токе воздуха в ее жидкой фазе образуются кислородсодержащие соединения,

а согласно данным работы [4], предварительное окисление сырья коксования позволяет увеличить выход кокса. Содержание кислородсодержащих соединений в жидкой фазе пасты возрастает с увеличением времени процесса. Так, при экспозиции 7 ч концентрация кислородсодержащих соединений в жидкой фазе пасты составляла 24% мас.

Изучение микроструктуры углеродных остатков показало, что для образцов, полученных при коксовании исходных паст, микроструктура характеризуется 4.5–5 баллами. Это соответствует коксам, имеющим крупноволокнистую, без какой-либо ориентации структурных элементов микроструктуру. Увеличение концентрации твердой фазы в пастах способствовало образованию коксов, характеризовавшихся меньшим значением баллов (3–1.8), т. е. с более однородной микроструктурой.

В табл. 4 приведены значения характеристик коксов, полученных из паст электрокрекинга, и коксов, выпускаемых промышленностью.

Сопоставление значений представленных в таблице характеристик показало, что коксы, получаемые из паст электрокрекинга, соответствуют требованиям, предъявляемым к коксам марок КНГ, КЗГ, КНА и КЗО. Это дает возможность предполагать, что коксы, полученные при коксовании паст электрокрекинга, могут быть использованы в алюминиевой промышленности, производстве абразивов и графитовой продукции.

Таблица 4. Характеристики коксов

| Показатель | Марка кокса | | | | |
|---|--------------------------------|--------------|--------------|--------------|-----------------|
| | Кокс, полученный из паст | КНГ | КЗГ | КНА | КЗО |
| Действительная плотность после прокаливания при 1300°C в течение 5 ч, г/см ³ | 2.08–2.13 | 2.08–2.13 | 2.08–2.13 | 2.08–2.13 | не определяется |
| Массовая доля летучих веществ, % | 6–8 | не более 8.0 | не более 9.0 | не более 8.0 | не более 11.5 |
| Зольность, % | 0.1–0.2 | не более 0.5 | не более 0.6 | не более 0.5 | не более 0.8 |

Таким образом, на основании вышеизложенного можно говорить о том, что пасты электрокрекинга углеводородного сырья могут использоваться

в качестве основы для получения коксов, которые по своим характеристикам аналогичны выпускаемым промышленностью маркам коксов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Сюняев З.И. Нефтяной углерод. М.: Химия, 1980. 271 с.
2. Хусейн А.С., Абу О.Д., Филимонов А.С., Николаев А.И., Пешнев Б.В. Возможные пути использования продуктов электрокрекинга // Вестник МИТХТ. 2010. № 4. С. 23–27.
3. Петрусенко А.П., Песин О.Ю., Печуро Н.С. Разложение азотсодержащих органических соединений в электрических разрядах // Хим. промышленность. 1989. № 9. С. 16–19.
4. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект пресс, 1997. 718 с.

PRODUCTION OF COKES FROM PASTES OBTAINED BY RAW HYDROCARBON ELECTROCRACKING

A.I. Nikolaev[@]

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@] *Corresponding author e-mail: nicolaevai@mail.ru*

Pastes obtained by the electrocracking of raw hydrocarbons can be used as the basis for coke. Comparison of values of physico-chemical characteristics of cokes obtained from their pastes with similar industrial oil coke showed that cokes produced by pastes electrocracking comply with the requirements for coke brands KNG, KZG, KNA, KZO. This allows assuming that cokes obtained by the coking of electrocracking pastes can be used in the aluminum industry, as well as in the manufacture of abrasives and graphite products.

Keywords: *coking, petroleum coke, electrocracking paste, electrocracking.*