

УДК 661.715.6

**ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЯНОГО КОКСА
НА ОСНОВЕ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА ЗАВОДА «ПОЛИМИР» ОАО «НАФТАН»****Е.А. ШУЛЬГА***(Представлено: канд. хим. наук, доц. С.Ф. ЯКУБОВСКИЙ)*

Тяжелая смола пиролиза углеводородного сырья является побочным продуктом пиролиза углеводородного сырья, представляет собой смесь различных групп углеводородов, преимущественно ароматических, с температурой кипения выше 160°C. В настоящее время этот продукт не находит рационального применения, вынужденно вовлекается в котельное топливо. В данной статье приведены результаты по исследованию возможного применения тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья в качестве сырья для получения нефтяного кокса.

В Республике Беларусь, в частности, на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан» объемы выработки отхода производства – тяжелой смолы пиролиза (ТСП) – достигают 12000-16000 тонн в год [1-17]. Вопрос рационального использования ТСП остро актуален в связи с приближением крупной модернизации завода «Полимир» ОАО «Нафтан», одной из целей которой является увеличение мощности предприятия, что приводит к увеличению количества побочных продуктов и обострению проблем, связанных с их сбытом. Получаемая при пиролизе жидких углеводородов на установках этиленового производства тяжелая смола пиролиза содержит конденсированные ароматические углеводороды и их алкилпроизводные. Обладая высокой степенью ароматичности и уникальным химическим составом, тяжелая смола пиролиза не содержит гетероциклические соединения, что выгодно отличает ее от тяжелых остатков нефтепереработки, которые используются в качестве сырья коксования.

Вместе с тем, создание сырьевой базы для производства электродов является одним из актуальных направлений в промышленности, поскольку кокс с содержанием серы до 1% используется в производстве графитируемых электродов, закупается по импорту. В частности, игольчатый кокс используется для получения высококачественных графитовых электродов. Электроды должны иметь высокую механическую прочность, электропроводность, низкое содержание серы и низкий коэффициент теплового расширения.

В настоящем исследовании выполнена оценка пригодности использования тяжелой смолы пиролиза завода «Полимир» ОАО «Нафтан» для получения нефтяного кокса и нефтяного пека.

Тяжелая смола пиролиза завода (ТСП) была исследована по нескольким показателям, которые используются при оценке пригодности сырья для получения нефтяного кокса. Основными показателями качества сырья для производства нефтяного кокса являются состав и молекулярная структура всех его составляющих. От состава сырья и строения молекул его компонентов зависят реакционная способность сырья, количественные и качественные показатели процесса коксования и основные эксплуатационные свойства получаемого кокса.

Вопрос о химическом составе сырья решается методами комплексного химического анализа и не представляет особых трудностей. Однако данных о молекулярной структуре пока еще крайне недостаточно. Но уже имеющиеся данные по структуре высокомолекулярных соединений нефти в ряде случаев дают ориентировочную оценку при решении отдельных научных и практических вопросов.

Весьма важной характеристикой при анализе сырья для коксования является его коксуемость по Конрадсону, определяемая обычно в стандартном приборе с газовым обогревом [1-4,16]. Так же были определены вещества, нерастворимые в толуоле (α -фракция), установлено содержание асфальтенов по методу Маркусона. Проведена экстракция пека смолы пиролиза смесью алифатических и ароматических растворителей с целью изучения его пригодности для сырья коксования.

На первом этапе исследования проведена разгонка тяжелой смолы пиролиза по Энглери. Сущность метода заключается в разделении нефтепродукта на составляющие его фракции по температурам выкипания последних. Полученные результаты разгонки показывают, что до температуры 180°C выкипает примерно 1-1,5% углеводородов, содержащихся в ТСП. Наибольшее количество углеводородов выкипает в интервале температур 180-210°C – это так называемое «сине-зеленое масло». Фракции 210-220°C, 210-230°C, 210-240°C составляют порядка 15%. Установлено, при разгонке ТСП около 50% приходится на твердый кубовый остаток (пек).

На втором этапе исследования определены вещества нерастворимые в толуоле (α -фракция). Метод основан на использовании различной растворимости компонентов пека и заключается в обработке навески его толуолом с последующим определением массы отфильтрованного и высушенного нерастворившегося остатка. Для проведения анализа была взяты три навески пека с интервалами температур кипения 220 – к.к., 230 – к.к., 240 – к.к. Результаты исследований показали, что содержание веществ по результатам

исследования, нерастворимых в толуоле в исследуемых объектах минимально и составила 0,2% масс. для каждой исследуемой фракции. Подтверждено, что исследуемое сырье является пригодным для получения нефтяного кокса, в том числе игольчатого, по действующим нормативам, содержание α -фракции должно быть не более 8...11% масс.

На третьем этапе исследования проведена экстракция пеков смесью растворителей. Сущность метода заключается в экстракции пека смесью алифатического и ароматического растворителей с целью последующего коксования экстракта. В качестве смеси алифатических и ароматических растворителей были взяты смесь Уайт-спирита и сольвента, выкипающую в пределах 130-185°C при соотношении смесь Уайт-спирита и сольвента: остаток смолы по массе 2:1 – 3:1. В результате исследования было установлено, что с увеличением содержания в смеси растворителей процентного содержания сольвента и при увеличении времени экстракции количество нерастворимого остатка увеличивается, следовательно, качество получаемого кокса будет снижаться. При увеличении температуры экстракции будет увеличиваться выход нерастворимого остатка, что негативно скажется на выходе возможно получаемого кокса.

На четвертом этапе исследования проведено выделение асфальтенов по методу Маркусона, которое показало, что масса асфальтенов составила 15 % масс. от навески для фракции 220-кк, 17% масс для навески 230-кк и 20% масс 240-кк. Полученные данные согласуются с нормой содержания последних для сырья для получения игольчатого кокса.

В целом, в результате комплексных исследований подтверждено, что тяжёлая смола пиролиза завода «Полимир» ОАО «Нафтан» по изученным показателям может быть использована в качестве сырья для получения нефтяного кокса для электродной промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Инновационный подход к переработке тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья /Булавка Ю.А., Якубовский С.Ф., Хохотов С.С., Ляхович В.А.// Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России: Сборник тезисов XII Всероссийская научно-техническая конференция (12-14 февраля 2018 г., г. Москва). – РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина.- Москва, 2018.-С.209.
2. Рациональная переработка тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья /Ю.А. Булавка, В.А. Ляхович, С.Ф.Якубовский // Tatarstan UpExPro 2018: материалы II Международной молодежной конференции (14–17 февраля 2018 г., Казань). – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2018. –С.120-121.
3. Инновационный подход к переработке тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья /Булавка Ю.А., Якубовский С.Ф., Хохотов С.С., Ляхович В.А.// Сборник трудов XII Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России». – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2018. –С.23-26.
4. Получение товарных продуктов из тяжелой смолы пиролиза / Булавка Ю.А., Якубовский С.Ф., Ляхович В.А.// Актуальные вопросы современного химического и биохимического материаловедения: материалы V Международной молодежной научно-практической школы-конференции (г. Уфа, 4-5 июня 2018 г.) / отв. ред. О.С. Куковинцев. - Уфа: РИЦ БашГУ, 2018-С. 54-57.
5. Современные направления переработки тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья /Ю.А. Булавка, В.А. Ляхович, А.С. Москаленко// Новые технологии – нефтегазовому региону: материалы Международной научно-практической конференции/ отв. ред. П. В. Евтин. – Тюмень: ТИУ, 2018. – С.31-33.
6. Rational refining of heavier cut of pyrolysis gas oil of hydrocarbon feed/Yu.A. Bulauka, V.A. Liakhovich, D.S. Yikhno, S.F. Yakubouski // Сборник докладов 72-й Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ – 2018» (23-26 апреля 2018 г. Москва). – Том 3. – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2018. –С.293.
7. Получение нафталина - нового для белорусского рынка продукта малотоннажной химии /Ю.А. Булавка, С.Ф. Якубовский, В.А. Ляхович// Сборник материалов 4-го Белорусско-Балтийского форума «Сотрудничество – катализатор инновационного роста», Минск, 31 мая-1 июня 2018 года, г. – Минск: БНТУ, 2018. – С.62-63.
8. Направления использования тяжёлой смолы пиролиза /Е.А. Шульга, Н.С. Вашкова//Электронный сборник трудов молодых специалистов Полоцкий государственный университет. Сер. Промышленность. – Выпуск 30(100). – С.336-337
9. Сравнительная оценка растворяющей способности углеводородов и спиртов по отношению к нафталину/Якубовский С.Ф., Булавка Ю.А., Казак Е.В.//Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В, Промышленность. Прикладные науки. - 2016. - № 3. - С. 160-163.
10. Сольватирующая способность растворителей различной природы по отношению к нафталину/ Е.В. Казак, С.Ф. Якубовский, Ю.А. Булавка//Химия и жизнь: сб. тез. и докл. междунар. науч. -практ. конф. / Новосибир. гос. аграр. ун-т.– Новосибирск, 2016. – С. 206-209.

11. Азеотропная ректификация нафталинсодержащей фракции тяжелой смолы пиролиза /Е.В. Казак, С.Ф. Якубовский, Ю.А. Булавка// Сборник научных работ студентов Республики Беларусь «НИРС 2016» / В. Л. Богуш (председатель) [и др.]. – Минск : Издательский центр БГУ, 2017. - С. 97-98
12. Получение нового для белорусского рынка продукта нефтехимии – нафталина/ Ю.А. Булавка, С. Ф. Якубовский, С. С. Хохотов//Горизонты и перспективы нефтехимии и органического синтеза: материалы Международной научной конференции-Уфа: Изд-во «Реактив», 2018. – С.138-139.
13. Разработка эффективной технологии извлечения нафталина из тяжелой смолы пиролиза /Ю.А. Булавка, С.Ф. Якубовский// Инновационные материалы и технологии: материалы докладов Международной научно-технической конференции молодых ученых. – Минск: БГТУ, -2019. - С.211-214
14. Rational refining of heavier cut of pyrolysis gas oil / Bulauka Yu., Yakubouski S.// Abstract book of 10th International Youth Scientific and Practical Congress «Oil and Gas Horizons», Moscow, November 19-22, 2018.- Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University).-Moscow, 2018.-p.61
15. Process to extract high purity naphthalene from the heavier gas oil fraction from naphtha crackers producing ethylene/Y.A. Bulauka, S.F. Yakubouski// Scientific Conference Abstracts of XV International Forum-Contest of Students and Young Researchers « Topical issues of rational use of natural resources», St. Petersburg, May 13-17, 2019.- Saint-Petersburg Mining University. - St. Petersburg,2019.- P. 24
16. PGO Processing with azeotropic rectification to extract naphthalene /Y.A. Bulauka, S.F. Yakubouski// Topical Issues of Rational Use of Natural Resources 2019- Litvinenko (Ed), 2020 Taylor & Francis Group, London, ISBN 978-0-367-85720-2, CAT# 349509 <https://doi.org/10.1201/9781003014638>, .-Volume 2 - P.495-501.
17. Variety of heavy residual oil applications /Shulha A., Vashkova N., Jakubovskij S.//European and national dimension in research. Technology = Европейский и национальный контексты в научных исследованиях: Electronic collected materials of XI Junior Researchers' Conference, Novopolotsk, May 23-24, 2019 / Polotsk State University; ed. D. Lazouski [et al.]. – Novopolotsk, 2019. -P.96-97