

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Сибирский федеральный университет»

На правах рукописи



Косицына Светлана Сергеевна

**ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДА И СВОЙСТВ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ КОКСОВАНИЯ ОТ
СОСТАВА ГУДРОНОВ НЕФТЕЙ ВОСТОЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РФ**

02.00.13 – нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук, доцент
Бурюкин Ф.А.

Томск - 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Современное состояние процесса коксования в РФ и за рубежом.....	10
1.2 Физико-химические основы процесса коксования.....	13
1.3 Варианты технологического оформления процесса коксования	17
1.4 Варианты сырьевых потоков процесса коксования. Влияние сырья на выход и свойства дистиллятных продуктов коксования	22
1.5 Характеристика жидких и газообразных продуктов коксования	31
1.6 Влияние технологических параметров процесса на выход и свойства продуктов коксования.....	33
1.6.1 Влияние температуры коксования	33
1.6.2 Влияние давления коксования.....	35
1.6.3 Влияние коэффициента рециркуляции	35
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	37
2.1 Объекты и методы исследований	37
2.2 Методы и оборудование для коксования в лабораторных условиях.....	40
2.2.1 Подготовка сырья для экспериментов по коксованию в лабораторных условиях	40
2.2.2 Проведение экспериментов на лабораторной установке коксования	41
2.2.3 Проведение экспериментов на стендовой установке коксования	43
2.2.4 План эксперимента	45
2.3 Методы испытаний исходной нефти, сырья и продуктов коксования.....	47
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	54
3.1 Исследование состава и свойств сырья и продуктов коксования.....	54
3.1.1 Изучение физико-химических свойств сырья процесса коксования	54
3.1.2 Материальный баланс процесса коксования.....	59
3.1.3 Влияние свойств сырья на углеводородный состав газообразных продуктов коксования.....	63
3.1.4 Влияние свойств сырья на качество нефтяного кокса.....	68

3.1.5 Влияние свойств сырья на фракционный состав жидких продуктов коксования.....	71
3.1.6 Влияние свойств сырья на углеводородный состав светлых фракций жидких продуктов коксования.....	76
3.1.7 Влияние свойств сырья на содержание серы во фракциях жидких продуктов коксования.....	88
4 РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЕДЕНИЮ ПРОЦЕССА КОКСОВАНИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТЕЙ С РАЗЛИЧНЫМ СОСТАВОМ И СВОЙСТВАМИ .	92
4.1 Варианты интеграции процесса замедленного коксования в схему НПЗ топливного профиля с неглубокой переработкой	98
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	110
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	112
ПРИЛОЖЕНИЕ А	128

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В настоящее время перед отечественной нефтеперерабатывающей промышленностью остро стоит вопрос об увеличении глубины переработки нефти – снижение производства остаточных топлив при увеличении доли получаемых светлых нефтепродуктов [1].

В среднем, глубина переработки нефти в России составляет около 77% по сравнению с 87-95% для зарубежных заводов. Выход основных светлых нефтепродуктов (автомобильного бензина, дизельного и реактивного топлив) - составляет около 47-48% по сравнению с 75,2% в среднем для предприятий США [1-4].

подавляющая часть предприятий нефтеперерабатывающей отрасли России отличается низкой долей мощностей вторичной переработки нефти [5]. На фоне большинства вторичных процессов, термические процессы, в том числе замедленное коксование, характеризуется наибольшей универсальностью и экономичностью [6]. Целесообразность внедрения процесса коксования на НПЗ определяется возможностью использования широкого спектра тяжелого нефтяного и каменноугольного сырья (гудроны, остатки термического крекинга, тяжелые газойли вторичных процессов и отходы от производства масел, тяжелая смола пиролиза, пеки), при сравнительно невысоких капитальных и эксплуатационных затратах [4,7].

Процесс коксования является одним из наиболее универсальных и технологически простых процессов переработки сернистых и высокосернистых нефтей в дистиллятные продукты и нефтяной кокс. При этом лишь около 20% предприятий производят дефицитный электродный нефтяной кокс, а 80% - низкосортный топливный. Стоимость обоих сортов кокса даже ниже, чем стоимость котельного топлива. С учетом спроса на моторные топлива, многие предприятия снижают выход нефтяного кокса в пользу жидких дистиллятных продуктов. Ежегодное увеличение количества автомобильного транспорта,

разветвленная сеть автомобильных дорог также подтверждают возрастающую потребность в моторных топливах.

Исследование влияния свойств сырья, технологических параметров на выход получаемых продуктов позволяет определить для любого НПЗ, учитывая специфику его производства, наиболее рациональный вариант проведения процесса коксования для увеличения количества целевых продуктов, наиболее востребованных на рынке и имеющих высокую добавленную стоимость.

Несмотря на то, что дистилляты коксования характеризуются высоким содержанием непредельных углеводородов, соединений серы и азота, вследствие чего имеют низкую химическую стабильность, после облагораживания или переработки из них можно получить дополнительно более 50% светлых продуктов в расчете на сырье [7].

В июне 2002 г Правительство РФ утвердило «Стратегию экономического развития Сибири». В ней подчеркнута «необходимость создания новых центров добычи нефти и газа в Восточной Сибири». В Стратегии уделено особое внимание развитию транспортных коммуникаций, особенно в восточных субъектах РФ, соседствующих странами Азиатско-Тихоокеанского региона (АТР). «Энергетическая стратегия России до 2030 г.» от 13.11.2009 г., предусматривает повышение роли восточных районов в нефтяной и газовой промышленности России, диверсификацию экспорта. Предполагается, что основой формирования новых крупных центров нефтяной и газовой промышленности на востоке страны, обеспечения внутренних потребностей этих регионов и организации долгосрочных поставок нефти и газа в АТР., в частности в Китай, будут месторождения Западной Сибири, Восточной Сибири и Республики Саха (Якутия). На базе месторождений шельфа острова Сахалин формируется крупная система нефтегазообеспечения, преимущественно экспортной ориентации [14].

В настоящее время основная часть (94%) сырья на НПЗ Восточной Сибири и Дальнего Востока поставляется из Западной Сибири. Небольшие объемы нефти (1,7-1,8 млн. т в год) на Комсомольский НПЗ доставляются с сухопутных

месторождений острова Сахалин. Нефть, добываемая на шельфе Сахалина, в рамках соглашений о разделе продукции в полном объеме поставляется на экспорт [8]. При этом в последние годы базовые нефтяные месторождения в Западной Сибири вступили в фазу падающей добычи [9,10]. В 2003 году в условиях дефицита западносибирской нефти установки Ангарского НПЗ работали на пониженных нагрузках, что неблагоприятно сказалось на технико-экономических показателях работы предприятия [11]. Уровень загрузки Хабаровского НПЗ по некоторым оценкам составляет около 75%, что также связано с большой удаленностью и недостаточным объемом собственной сырьевой базы в регионе.

Становится очевидным актуальность постепенного изменения сырьевой базы ведущих нефтеперерабатывающих предприятий Восточно-Сибирского и Дальневосточного регионов. В 2016 году на Ванкорском месторождении добыто 22 млн тонн углеводородов, планируется обустройство Тагульского и Лодочного месторождений [15]. С 2009 г. на Ангарском НПЗ дополнительно к нефти западносибирских месторождений началась подкачка нефтей Талаканского и Верхнечонского месторождений. В перспективе предусматривается подача нефти Ванкорского и Юрубчено-Тохомского месторождений (далее - ЮТ) на Ангарский и Ачинский НПЗ.

Переход на новое сырье может привести также к ухудшению показателей и других процессов вторичной переработки. Эти явления закономерно связаны с разницей в химическом составе перерабатываемых нефтей.

Цель работы: установление общих закономерностей и выявление особенностей изменения выхода, состава и свойств жидких продуктов замедленного коксования гудронов различных нефтей восточных месторождений РФ.

Поставленная цель включала решение следующих задач:

- изучить состав и свойства нефтей восточных месторождений (Ванкорского, Юрубчено-Тохомского, о. Сахалин) и полученных из них гудронов – сырья для коксования;

- определить влияние технологических параметров процесса замедленного коксования гудронов на выход и состав образующихся жидких и твердых продуктов;
- установить зависимость выхода, состава и свойств жидких продуктов процесса замедленного коксования от показателей состава и свойств гудронов нефтей восточных месторождений;
- разработать варианты интегрирования технологических схем процесса замедленного коксования гудронов в общую схему переработки нефтей на НПЗ топливного профиля.

Основные положения, выносимые на защиту:

- экспериментальные данные по составу и свойствам гудронов и их зависимость от состава нефтей восточных месторождений.
- закономерности изменения выхода, состава и свойств продуктов замедленного коксования гудронов нефтей восточных месторождений в зависимости от состава гудронов и технологических параметров процесса.
- варианты интегрирования технологических схем процесса замедленного коксования гудронов в общую схему нефтепереработки на НПЗ топливного профиля.

Научная новизна работы.

- Впервые проведено сравнительное исследование состава и свойств нефтей Ванкорского, Юрубчено-Тохомского месторождений Восточной Сибири и месторождений Сахалина и полученных из них гудронов. Выявлены существенные различия в содержании основных групп углеводородов (УВ) в исследованных нефтях и гудронах.
- Установлены закономерности изменения выхода, состава и свойств продуктов замедленного коксования гудронов нефтей восточных месторождений от технологических параметров процесса. Определены технологические условия и материальный баланс процесса с получением максимального выхода светлых топливных фракций оптимального химического состава.

- Впервые установлены закономерности изменения фракционного и группового углеводородного состава дистиллятных фракций продуктов замедленного коксования гудронов нефтей восточных месторождений в зависимости от состава сырья. Показано, что бензины коксования, полученные из гудронов нефтей с повышенным содержанием асфальтенов и смол, характеризуются высоким содержанием изопарафиновых и ароматических УВ. Легкие газойли из гудронов нефти с высоким содержанием парафино-нафтеновых углеводородов (ПНУ) и обедненных смолисто-асфальтеновыми веществами содержат повышенное количество парафинов и нафтенов.

Практическая значимость работы

- определены оптимальные технологические параметры замедленного коксования гудронов нефтей Ванкорского, Юрубчено-Тохомского месторождений, сахалинской товарной нефти для получения максимального выхода дистиллятных фракций с оптимальными для дальнейшей переработки свойствами;
- предложены варианты интегрирования технологических схем процесса замедленного коксования гудронов в общую схему нефтепереработки на НПЗ топливного профиля;
- результаты исследования процесса замедленного коксования гудрона западносибирской нефти использованы при разработке нормативной технической документации для строящейся УЗК на АО «Ачинский нефтеперерабатывающий завод Восточной нефтяной компании»;
- материалы диссертационной работы используются в учебном процессе Института нефти и газа ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»

Личный вклад автора состоит в участии в постановке цели и задач исследования, разработке методик проведения исследований, планировании и выполнении экспериментальных работ, обработке, анализе и обсуждении полученных данных, формулировании выводов, оформлении публикаций.

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечена применением комплекса аттестованных современных методов анализа,

воспроизводимостью результатов, полученных на экспериментальных установках разного масштаба, непротиворечивостью полученных экспериментальных данных существующим теоретическим положениям.

Апробация работы. Основные результаты работы и её основные положения докладывались и обсуждались на IX науч. конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока»; международных научно-технических конференциях: «Экологические проблемы нефтедобычи - 2012»; «Экологические проблемы нефтедобычи - 2014», «Перспектив-2015», всероссийских конференциях «Современные технологии и моделирование процессов переработки углеводородного сырья» (2013 г.), «Новые технологии – нефтегазовому региону» (2015 г.). Работа удостоена звания победителя конкурса научных работ молодых учёных СФУ «Будущее Сибири: проблемы, прогнозы, перспективные решения» в рамках Международной научной конференции «Восточный вектор: перспективы развития Сибири в XXI веке» (2014 г.) и конкурса работ молодых ученых в рамках международной конференции «Нефть и газ Восточной Сибири-2016».

Публикации. По теме диссертационного исследования опубликовано 4 статьи в журналах из перечня рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ, 7 публикаций в сборниках трудов конференций. Результаты исследований по теме диссертационной работы были включены в отчеты трех научно-исследовательских и инжиниринговых работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, общих выводов и списка литературы. Объем работы составляет 140 листов, работа включает 43 рисунка, 20 таблиц, 1 приложение. Список литературы состоит из 140 наименований.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Современное состояние процесса коксования в РФ и за рубежом

Одной из важнейших задач, стоящих перед нефтеперерабатывающей отраслью, является увеличение глубины переработки нефти и вовлечение в сырье переработки нефтяных остатков. В этой связи представляет интерес введение в эксплуатацию на предприятиях дополнительных мощностей процессов деструктивной переработки нефтяного сырья, в частности процессов коксования, позволяющих перерабатывать широкий спектр нефтяных остатков.

Замедленное коксование нефтяных остатков является одним широко распространенных процессов нефтепереработки в мире. Общая мощность во всем мире установок замедленного коксования составляет около 150 млн т/год по сырью. Лидирующие места среди мировых производителей занимают Китай и Северная Америка, причем около 70% мировых мощностей замедленного коксования сосредоточено в США. Самый быстрый рост мощностей коксования происходит в Азии, Северной Америке и Европе и составляет, соответственно 8,33 и 1,4 % в год.

Доля процесса коксования в отечественной нефтепереработке от первичной переработки составляет — 2,0 % [18]. Восемь установок расположены на 5 НПЗ: ПАО «Лукойл» — 3, ОАО «НК «Роснефть» — 3, ПАО «Газпромнефть» — 1, ОАО АНК «Башнефтехим» — 1. В ближайшей перспективе — окончание строительства установок коксования в Ачинске, Перми.

Одновременно, наблюдается постоянный рост производства и потребления нефтяных коксов, в т.ч. в РФ. Так, общая потребность ОК «РУСАЛ» - около 500 тыс т/год, при этом ведется строительство Богучанского и Тайшетского алюминиевых заводов, следовательно потребность в нефтяном коксе будет расти.

В промышленной практике существуют три способа реализации процесса коксования: периодическое (в кубах), полунепрерывное (коксование в необогреваемых камерах, или замедленное коксование), непрерывное коксование

в «кипящем» слое (термоконтактный крекинг на порошкообразном теплоносителе).

Для крупнотоннажного производства электродного кокса в отечественной и зарубежной практике чаще всего применяют замедленное коксование [19,20].

В мире наиболее распространены процессы замедленного коксования компаний ABB Lummus Global, Inc., селективного замедленного коксования SIDEX компаний Foster Wheeler и UOP; облагораживания нефтяных остатков методом термического замедленного коксования компаний Bechtel Corp. и Conoco Inc. [20]. К настоящему времени в США построено свыше 50 установок по технологии Lummus и свыше 85 установок – по технологии Foster Wheeler.

В СНГ процесс замедленного коксования, в основном, используется для производства нефтяного кокса. Установки замедленного коксования (УЗК) работают, в основном, на смесевом сырье (продукты атмосферно-вакуумной перегонки нефти (гудроны, мазуты и полумазуты), тяжелые газойли термического и каталитического крекинга, остатки масляного производства (асфальт пропановой деасфальтизации гудрона, экстракты фенольной очистки масел и др.) [22-25].

Некоторыми авторами предлагается использование в качестве сырья УЗК пластмасс, бытовых отходов, нефтешламов, отработанных масел и строительных материалов, каменноугольной смолы, а также многокомпонентных углеводородных смесей, образующихся при ликвидации аварийных ситуаций при добыче, транспортировке и переработке нефти [21-27].

Основные требования, предъявляемые к качеству сырья: коксуемость – 10-20% масс, содержание серы при получении электродного кокса – не выше 1,5% масс. [18].

В качестве основных продуктов УЗК следует указать:

- кокс, не полностью соответствующий требованиям потребителей, и нуждающийся, как правило, в облагораживании, которое осуществляется путем термической прокалки в специальных печах;

- газ, аналогичный по составу газу термического крекинга, но содержащий меньшее количество олефиновых УВ;
- бензин, содержащий до 60% масс. непредельных УВ, недостаточно химически стабильный, с октановым числом 62 – 66 (ММ);
- керосино-газойлевые фракции, являющиеся хорошим сырьем установок гидроочистки, каталитического и гидрокрекинга, компонентами дизельного, печного и газотурбинного топлив.

Получаемые в процессе замедленного коксования продукты используются следующим образом:

- бензин и дизельную фракцию коксования (ДФК) после гидроочистки направляют на компаундирование товарных автомобильных и дизельных топлив [20,21,30,33-36];
- кокс отгружают потребителям для использования, в основном, в качестве электродного кокса для производства алюминия и специальных марок стали, а также для получения кремния, карбидов, электрокорунда, ферросплавов, в качестве топлива и т.д. [25,30-32,37,38];
- тяжелый газойль коксования (ТГК) направляют на компаундирование для получения топочных мазутов [30,31,39];
- непредельный газ коксования применяют в качестве сырья для газодиффузионных установок и в качестве топливного газа, сероводородсодержащий газ - для производства серной кислоты или элементарной серы [30,32];
- ловушечный нефтепродукт УЗК направляют на смешение с ловушечными нефтепродуктами других производств НПЗ и далее на установку дистилляции для выделения светлых нефтепродуктов [41].

С учетом специфики рынка топлив и углеродистых материалов и в связи с изменением в последние годы экономической ситуации в РФ, более эффективным, на наш взгляд, является вариант работы УЗК, направленный на максимальное получение светлых дистиллятных продуктов. Данный вариант

обеспечивает как получение максимальной прибыли за счет более высокой, в 2,5-4 раза, стоимости светлых нефтепродуктов по сравнению с топочным мазутом.

В основе любой технологии переработки нефтяного сырья лежит химизм протекающих реакций, определяющий условия работы технологической установки и селективность процесса.

Таким образом, для определения путей повышения эффективности процесса коксования в следующих главах рассмотрим типы основных химических реакций, протекающих при коксовании нефтяных остатков, а также влияние технологических параметров на выход и физико-химические характеристики продуктов коксования.

1.2 Физико-химические основы процесса коксования

Известно, что процесс коксования нефтяных фракций представляет собой совокупность процессов деструкции и уплотнения ароматических соединений сырья, конечными продуктами которого являются газы, дистиллят коксования и кокс. Еще в 20-е годы XX в. А.Н. Саханов и М.Д. Тиличев предложили конструктивную схему образования карбоидов из нефтяного сырья, которая позже была детализирована в работах З.И. Сюняева [21].

Коксование тяжелых нефтяных остатков можно рассматривать как процесс глубокого термического крекинга, который осуществляется обычно при температурах 450 – 550 °С и давлении 0,1-0,6 МПа. Процесс коксования является суммой параллельно-последовательных реакций, протекающих, главным образом, по радикальному механизму [28].

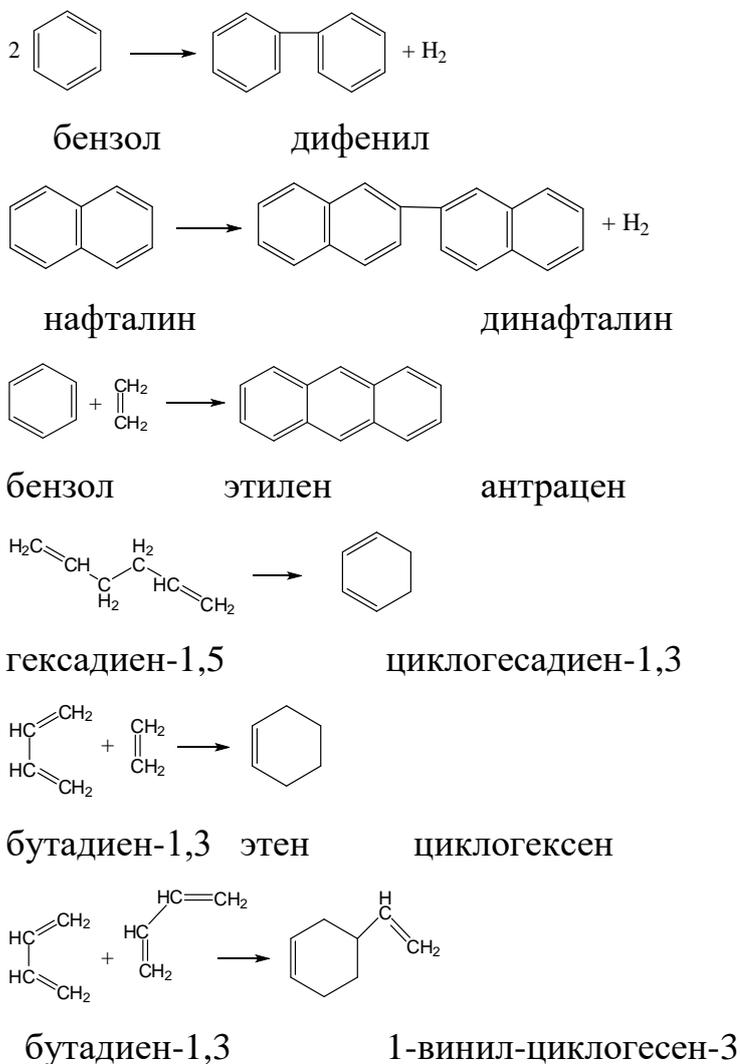
Химические реакции, в которые вступают углеводороды сырья в процессе замедленного коксования весьма разнообразны и сложны, их можно разделить на две основные группы [25,30]:

- 1) реакции крекинга, при которых молекулы исходного сырья расщепляются на более мелкие молекулы и выделяются в газовую и жидкую фазы;
- 2) реакции полимеризации продуктов крекинга с образованием

высокомолекулярных продуктов, обедненных водородом (смола, асфальтенов, карбенов, карбоидов, кокса).

Вклад реакций конденсации в процесс коксования весьма значителен. Наиболее склонны к реакциям уплотнения и образования кокса ароматические углеводороды. Парафиновые углеводороды не вступают в реакции уплотнения, а преимущественно подвергаются распаду. Непредельные углеводороды, вследствие высокой реакционной способности, реагируют с ароматическими УВ, в результате чего способствуют процессу коксообразования [31].

Пример реакций конденсации и циклизации в процессе коксования [28]:



Превращения, которые претерпевают углеводороды различной природы в процессе коксования, представлены на рисунке 1.1, из которого видно, что

скоростьюлимитирующей является реакция коксообразования с участием вторичных асфальтенов.

Экспериментальные данные позволили условно разделить весь химизм процесса коксования на три этапа [32]:

1) На первом этапе процесса преимущественно проходят процесса термической деструкции, в результате чего образуется большое количество жидких и газообразных продуктов. Часть из них переходит в остаток, а часть – выводится из зоны реакции с парами. Параллельно в незначительной степени протекают реакции конденсации с образованием промежуточных соединений, а также реакции коксообразования.

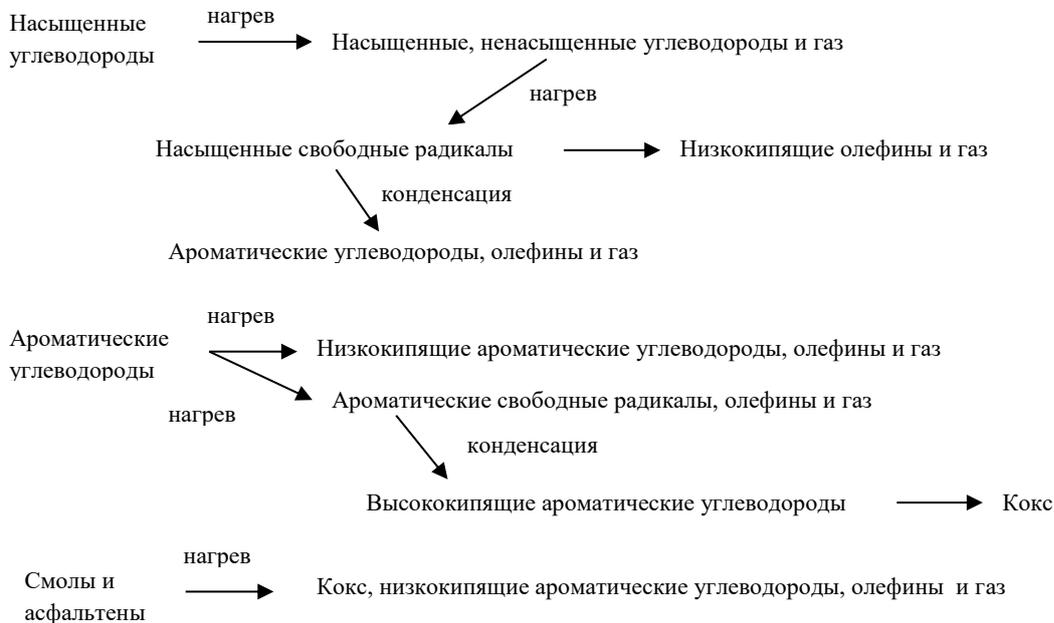


Рисунок 1.1 – Схема основных реакций в процессе коксования.

2) На втором этапе реакции крекинга и образования газообразных продуктов снижается незначительно, но содержание газообразных олефинов в газе коксования резко снижается, а средняя молекулярная масса жидкой фазы интенсивно растет. Увеличивается вклад реакций циклизации, коксообразование как таковое происходит незначительно.

3) На третьем этапе процесса происходит существенный рост содержания асфальтенов в реакционной массе (до 24-26 %) и нарастание коксового пирога.

Количество первичных коксообразующих компонентов сырья (масла, смолы, асфальтены) и молекулярная масса их молекул уменьшается. Данная стадия завершает процесс коксообразования.

4) Разложение асфальтенов происходит гомогенно - величина поверхности реакционной зоны не влияет на скорость реакции и выход продуктов.

Коксование асфальтенов, как первичного, так и вторичного происхождения, идет по механизму цепной поликонденсации [28]. Также, как и асфальтены, образующиеся высокомолекулярные продукты термической деструкции способны вступать в реакции поликонденсации с образованием карбоидов [29,30]. При этом нативные асфальтены реагируют по реакциям первого порядка, а вторичные – полуторного.

Промышленный процесс коксования протекает постадийно. На первом этапе процесса подводимое тепло расходуется на нагрев камеры коксования и испарение компонентов сырья. Скорость реакций крекинга на первом этапе незначительна, в результате чего образуются продукт деструкции с большей молекулярной массой. В реакционной массе происходит накопление веществ-предшественников коксообразования. Скорость данной стадии зависит от состава сырья и температуры – чем более тяжелое сырье используется и чем выше температура печи, тем менее продолжительна данная стадия.

На второй стадии происходит рост коксового пирога, скорость образования и состав образующихся продуктов относительно постоянны. При заполнении камеры коксования более, чем наполовину, реакции уплотнения начинают преобладать над крекингом и температура в камере постепенно возрастает. Происходит уплотнение коксового пирога и снижение содержания в нем летучих веществ.

Суммарный тепловой эффект процесса коксования отрицателен, вследствие чего пары, выходящие из камеры, имеют температуру на 30-50 °С ниже, чем температура ввода сырья в камеру [28-36].

Таким образом, процесс замедленного коксования тяжелого нефтяного сырья представляет собой глубокий термический крекинг, протекающий

постадийно, с процессами поликонденсации и уплотнения. Для него определены основные типы химических реакций и происходящие при этом явления.

В следующей главе рассмотрены основные варианты реализации процесса коксования в промышленности.

1.3 Варианты технологического оформления процесса коксования

Суммарная мощность процесса коксования за рубежом составляет 24-25 млн т/год. В 95 % случаев в состав технологических схем НПЗ включают именно замедленное коксование [49]. Основным сырьем для всех видов коксования является гудрон.

В процессах периодического коксования в обогреваемых кубах производят самый качественный нефтяной кокс. Сущность процесса заключается в том, что в куб диаметром 3-4 м и длиной 10-12 м, обогреваемый печью со множеством форсунок, заливается сырье. В процессе коксования оно испаряется, что приводит к образованию «коксового пирога», и пары выводятся из куба и конденсируются. Температура процесса составляет 450-490 °С, продолжительность – 6-8 ч. Такие установки имеют малую производительность и характеризуются низкой автоматизацией труда [49].

На российских НПЗ эксплуатируются как отечественные, так и зарубежные технологии полунепрерывного (замедленного) коксования с внутренним диаметром реакционной камеры обычно от 5 до 7 м [21,34,35,43].

Технологические режимы процесса замедленного коксования следующие:

- температура коксования – 480 – 510 °С;
- давление в камерах коксования – 0,1 – 0,7 МПа;
- коэффициент рециркуляции тяжелого газойля – 1,1 – 2,0.

Материальный баланс процесса замедленного коксования представлен в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Материальный баланс процесса коксования.

Выход продукта, % масс	Сырье		
	Мазут (плотность 950 кг/м ³)	Гудрон (плотность 991 кг/м ³)	Крекинг- остаток (плотность 1,024 кг/м ³)
Кокс	14-15	23-24	34-35
Газы	4-5	6-7	7-8
Бензины	7-8	15-16	6-7
Керосино-газойлевые фракции	68-69	58-59	46-47

Таким образом, технология полунепрерывного процесса является основным способом коксования как в России, так и за рубежом. Во всем мире и в России в сырьевом балансе процесса коксования значительную часть занимают высокосернистые нефтяные остатки. В связи с этим разработаны варианты процесса коксования, позволяющие повысить эффективность их переработки исходя из возможностей предприятия и потребностей рынка.

Технология Дуалкокинг [50-52] предусматривает вариант работы УЗК, сочетающий процессы мягкого термического крекинга (висбрекинга) и коксования, что позволяет повысить гибкость работы НПЗ в зависимости от изменения конъюнктуры рынка. Достоинством технологии является возможность производства добавленного количества котельного топлива с низким содержанием сероводорода (до 2 ppm) при отсутствии отгрузки кокса и возможность перехода в любое время в основной режим работы (вакуумная перегонка полугудрона и коксование гудрона). К недостаткам технологии можно отнести низкий выход светлых фракций.

Непрерывное коксование осуществляется в псевдоожиженном слое кокса (термоконтактное коксование, Fluidcoking). При реализации данного процесса целевыми продуктами являются дистиллятные фракции, которые, из-за малого времени реакции, характеризуются наиболее тяжелым углеводородным составом. В процессе получают в среднем 10 % непредельного газа, 12 % бензина (н.к. – 200 °С), до 63 % газойлевых фракций (200-560 °С) и 15 % нефтяного кокса. Процесс

проводят при температуре 510-540 °С и давлении около 0,15 МПа. Продолжительность реакции составляет от 6 до 12 минут.

Непрерывное коксование не получило широкого распространения в РФ. Тем не менее, образующиеся дистилляты могут служить сырьем для каталитического и гидрокрекинга, а микросферический и малоценный кокс (диаметр частиц от 75 до 3000 мкм), в т.ч. высокосернистый, может быть газифицирован и служить сырьем для выделения из него металлов.

Flexicoking (коксование в кипящем слое) [53-55] – процесс, объединяющий коксование гудрона в псевдо-ожиженном слое с газификацией выделяющегося при коксовании газойля. В процессе Flexicoking выход кокса снижается до минимума (1 - 4 %), а выход легких УВ и газа составляет до 97 %. Топливный газ высокого качества – основной продукт процесса, - может быть использован в технологических печах (трубчатые печи, печи установок риформинга, печи установок водородной очистки) и в котлах энергетических установок. Однако получаемые при этом жидкие фракции содержат большое количество непредельных и ароматических УВ, что требует больших дополнительных затрат на их облагораживание.

Этот процесс не нашел широкого применения. Высокая температура процесса приводит к значительному выходу газов и низкому выходу жидких продуктов, которые могут быть переработаны в жидкие топлива с высокой добавленной стоимостью.

Следует отметить, что сочетание замедленного коксования с процессами каталитического крекинга, гидроочистки или гидрокрекинга является наиболее распространенным (рисунок 1.2).



Рисунок 1.2 - Комбинация замедленного коксования с каталитическими процессами [56].

Существует опыт гидродесульфуризации остатков с последующим коксованием десульфурированных остатков (рисунок 1.3). Процесс был реализован компанией Chevron (США). Тем не менее, он не является широко распространенным из-за высокого расхода катализатора и быстрого закоксования печей.

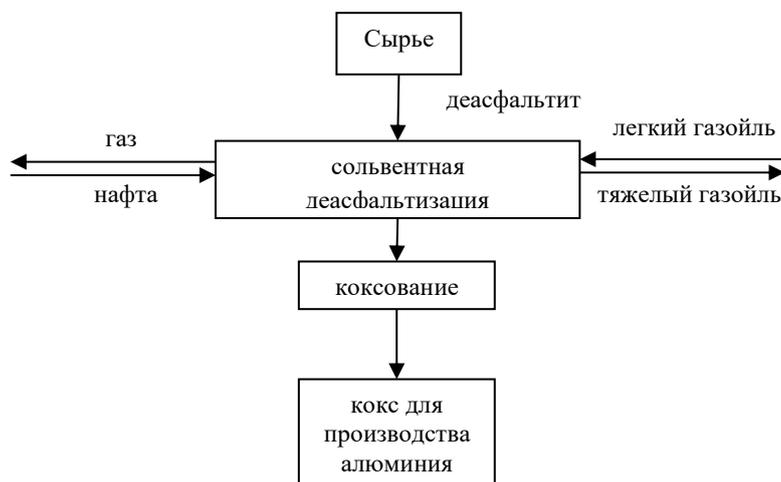


Рисунок 1.3 - Использование гидродесульфуризации вакуумного остатка для подготовки сырья для замедленного коксования [57].

Интересное сочетание процессов реализовано для переработки венесуэльской нефти на НПЗ Shell в Хьюстоне (рисунок 1.4). Смесь газойлей из крупнотоннажных установок замедленного коксования направляется на гидрокрекинг. Полученный кокс реализуется в виде отходов по цене, значительно более низкой, чем стоимость сырой нефти. Экономическая эффективность обеспечивается за счет продажи продуктов гидрокрекинга и каталитического крекинга.

Несмотря на очевидную привлекательность процесса замедленного коксования для увеличения глубины переработки нефти, в период с 1980 по 2000 год ни одна установка не была построена в России и странах СНГ. Эта ситуация в некоторой степени была связана со следующими недостатками процесса коксования [57]:

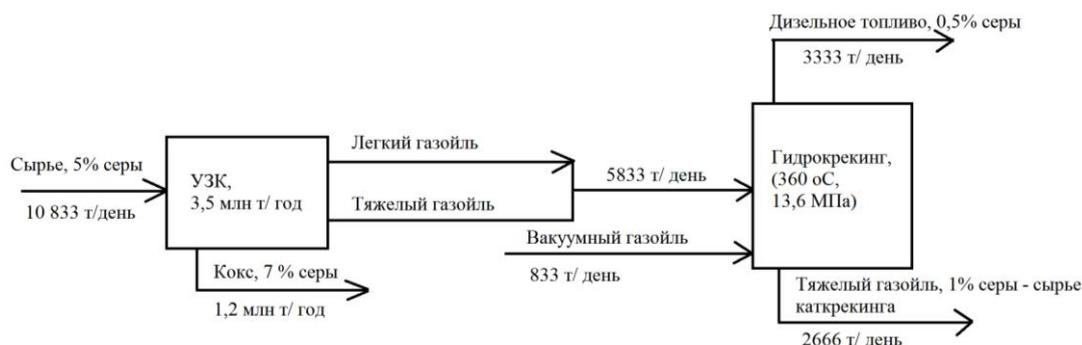


Рисунок 1.4 – Комбинация процессов замедленного коксования и гидрокрекинга (Shell, разработчик – Foster Wheeler) [56].

1. Более низкий, по сравнению с прочими вторичными процессами нефтепереработки, уровень автоматизации и механизации трудоемких операций.
2. Негативное влияние на окружающую среду: загрязнение окружающей среды пылью и газами, выделяющимися при пропарке и охлаждении кокса, водные отходы, содержащие фенолы, коксовую мелочь и нефтепродукты.
3. Короткие межремонтные пробеги, частые трудоемкие ремонтные работы.
4. Продукция УЗК требует дополнительного облагораживания.
5. Жесткие требования к нефтяному коксу от основных его потребителей – производителей алюминия: содержание серы - не более 1,5%, содержание ванадия - максимум 150 ppm. При этом за рубежом кокс с содержанием серы менее 3% используется для плавки алюминия.

Однако для решения указанных недостатков в современных технологиях процесса коксования предусмотрены следующие технологические решения. Современные агрегаты оснащены системой для открытия и закрытия верхних и нижних люков (например Delta Valve), и устройствами для пропарки и охлаждения коксовых камер. Ее внедрение обеспечивает полную автоматизацию работы устройства, в том числе запуск и остановку. Газы выбрасываются через предохранительные клапаны на башенный клапан. Устройства работают в замкнутом цикле водоснабжения, а потери воды составляют менее 1%. Конструкция современных установок позволяет увеличить межремонтный пробег до двух лет за счет оснащения их современными печами, внедрения технологии

для удаления кокса из змеевиков без остановки всего блока, дробной подачи воды для охлаждения кокса, обеспечение подачи воды и противовспенивающих присадок в верхней части камер коксования, использование линейных дилатометров для измерения скорости деформации коксовых камер. Сочетание замедленного коксования и каталитических процессов позволяет до 90% сырой нефти переработать в моторные топлива, удовлетворяющие всем современным требованиям.

Исходя из вышеизложенного, процесс коксования занимает достойное место в отечественной нефтепереработке. Введена в эксплуатацию установка в Комсомольске-на-Амуре, блок с производительностью по сырью 1,2 млн. тонн/год планируется в Уфе (ОАО «Уфанефтехим») в Татарстане. Ведется строительство УЗК на ОАО «АНПЗ ВНК» (г. Ачинск, Красноярский край) и на ОАО «Газпром нефтехим Салават» (г. Салават). Технологическая схема строящегося предприятия по глубокой переработке нефти Яйский НПЗ (ЗАО «Нефтехимсервис») включает УЗК производительностью по сырью до 1 млн. т/год во второй очереди строительства.

В следующей главе рассмотрено влияние основного регулирующего параметра процесса коксования – качества сырья на выход и показатели качества продуктов коксования.

1.4 Варианты сырьевых потоков процесса коксования. Влияние сырья на выход и свойства дистиллятных продуктов коксования

Выход продуктов коксования и их качество зависят от состава и свойств перерабатываемого сырья – индивидуальных нефтяных остатков или их смесей.

Основным компонентом сырья для современных УЗК являются прямогонные нефтяные остатки - гудроны. Задачу увеличения выхода целевых продуктов и улучшения их качества на УЗК решают путем подбора оптимального состава сырья либо введения в него дополнительных компонентов и регулирования кинетики крекинга и коксообразования.

В работах [19, 90] показана возможность регулирования выхода продуктов коксования за счет изменения глубины концентрирования гудрона в процессе вакуумной перегонки. Авторами установлено, что при утяжелении гудрона происходит снижение выхода дистиллятных продуктов, ухудшение качества кокса по содержанию серы и примесей. Наоборот, при снижении глубины концентрирования гудрона увеличивается содержание в нем легкокипящих фракций, что приводит к нестабильной работе ректификационной колонны, наблюдается уменьшение выхода кокса, снижение его механической прочности и, как следствие, повышение количества коксовой мелочи. Кроме этого, уменьшение глубины концентрирования гудрона на установках атмосферно-вакуумной трубчатки (АВТ) сопряжено с сокращением отбора вакуумных дистиллятов, являющихся сырьем для производства таких ценных продуктов, как масла и высокооктановые бензины.

Так, при использовании в качестве сырья коксования нефтяных остатков Атырауского НПЗ (Казахстан) [92] - мазута, полугудрона и гудрона, обладающих физико-химическими показателями, приведенными в таблице 1.2, было выявлено, что наибольший выход целевых продуктов (дистиллятов и нефтяного кокса) наблюдается при коксовании гудрона. Показатели качества фракций жидких продуктов коксования, полученных из различных видов сырья, представлены в таблице 1.3.

Следует отметить, что на Атырауском НПЗ перерабатывалась товарная смесь малосернистых нефтей западно-казахстанского региона (Мангышлакского, Мартышинского, Тенгизского, Жанажолского месторождений). Базовыми нефтями смесей являлись мангышлакские (54,3 - 92,1 %), мартышинские (13,0-43,0 %) и жанажолские (7,8 - 8,3 %). Базовые нефти имели содержание серы менее 0,6 %, наибольшую коксуемость имели мангышлакские нефти (3,4 - 3,6 %), наименьшую - жанажолские (1,4 - 1,6 %). Коксованию подвергались мазуты, полученные на АТ завода из смесей нефтей [93].

В работах [97-99] авторами рассмотрена возможность использования тяжелых остатков различных нефтей в качестве сырья для процесса коксования.

Таблица 1.2 – Показатели качества прямогонных нефтяных остатков с различной глубиной концентрирования и материальный баланс процесса коксования на Атырауском НПЗ [92].

Показатели	Мазут	Полугудрон	Гудрон
Выход остатков на нефть, % масс.	49,5	34,4	28,2
Качество остатков:			
плотность, кг/м ³	906,8	937,7	944,5
коксуемость, %	5,9	8,9	10,3
вязкость при 80 °С, сСт	28,9	163,0	360,2
содержание серы, % масс.	0,52	0,56	0,63
групповой химический состав, % масс.			
ПНУ	56,8	46,7	45,9
легкие ароматические УВ	6,0	12,0	10,9
средние ароматические УВ	3,2	4,1	3,8
тяжелые ароматические УВ	20,8	20,5	18,6
смолы	11,0	14,0	16,8
асфальтены	2,2	2,7	4,0
выкипает до 500 °С, % об.	52,0	27,0	5,0
Выход продуктов коксования, % масс.:			
жирный газ	8,9	8,7	7,9
бензин	15,4	14,7	13,1
легкий газойль	39,6	37,5	38,6
тяжелый газойль	25,0	23,4	21,2
«сырой» кокс	9,7	14,2	17,9
потери	1,7	1,5	1,3

Например, в работе [97] в качестве потенциального сырья УЗК используются атмосферные остатки нефти (мазуты), получаемые на заводах Ирака с небольшой производительностью по сырью. Эти мазуты отбираются от нефтей на установках ЭЛОУ-АТ с выходом (43-45 %), имеют плотность в пределах 938-967 кг/м³ и содержат 3,9-4,2 % серы. Показано, что замедленное коксование мазута Иракской нефти плотностью 958 кг/м³, коксуемостью 9,6% и содержанием серы 4% в условиях нулевого значения коэффициента рециркуляции позволяет также получить вторичные дистилляты приемлемого качества по йодному числу и цетановому индексу (таблица 1.4).

Таблица 1.3 - Характеристика вторичных дистиллятов коксования прямогонных нефтяных остатков Атырауского НПЗ с различной глубиной концентрирования [92].

Показатели	Из мазута			Из полугудрона			Из гудрона		
	Бензин	Легкий газойль	Тяжелый газойль	Бензин	Легкий газойль	Тяжелый газойль	Бензин	Легкий газойль	Тяжелый газойль
Плотность, кг/м ³	746,1	833,7	891,6	754,5	836,9	894,2	747,6	838,2	900,1
Содержание серы, %	0,12	0,25	0,31	0,13	0,26	0,32	0,15	0,29	0,36
Йодное число, г I ₂ /100 г	67,5	43,3		64,4	41,2		58,4	38,1	
Фракционный состав, % об.:									
начало кипения, °С	62	183	314	64	179	320	58	170	317
10 % выкипает при	92	222	335	90	217	339	88	206	341
50 % выкипает при	136	281	375	133	276	391	126	267	405
90 % выкипает при	182	337	458	179	333	461	172	319	466
конец кипения, °С	197	346	477	196	349	480	189	343	479
	(98%)	(98%)	(98%)	(98%)	(98%)	(98%)	(98%)	(98%)	(98%)
Цетановый индекс		55			55			52	
Температура застывания, °С		-10	26		-12	28		-9	30
Вязкость при 20 °С, сСт	0,70	4,6		0,68	4,5		0,66	4,2	
Коксуемость, %			0,71			0,69			0,93
Вязкость при 80 °С, сСт			7,9			8,2			9,7

Таблица 1.4 - Материальный баланс коксования мазута Иракской нефти [97].

Получено в расчете на сырье (мазут), %	Значение
газ	11,1
бензиновая фракция	8,9
дизельная фракция	33,4
тяжелый газойль	28,4
нефтяной кокс	18,2

Побочными продуктами коксования являлись тяжелый газойль плотностью 958,6 кг/м³, содержанием серы 2,7% и вязкостью при 80 °С - 10,5 сСт, и нефтяной кокс, имеющий следующие параметры: выход летучих веществ - 7,7%,

содержание серы - 4,48%, содержание ванадия - 0,039%, содержание никеля - 0,007%.

В работе [98] сравнивается эффективность процессов замедленного коксования и термического крекинга для мазута аравийской нефти плотностью 953,5 кг/м³, коксуемостью — 7,6 % и содержанием серы - 3 %

При коксовании мазута при высоком коэффициенте рециркуляции и при повышенном давлении наблюдается максимальный выход светлых фракций дистиллятов коксования (более 60%), выход фракции тяжелого газойля минимален. При жестких условиях ведения процесса достигаются высокие отборы бензина и легкого газойля коксования, но содержание непредельных углеводородов в них максимально, а полученное дизельное топливо имеет низкие цетановые числа (не более 40). В этом случае указывается преимущество термических процессов, осуществляемых без рециркуляции и приводящих к более низким значениям йодных чисел.

Коксование смеси тяжелых остатков вакуумной перегонки сирийской и кубинской нефтей [99] на лабораторной установке периодического действия показало различия при переходе соединений серы из сырья в продукты коксования. При коксовании кубинской нефти до 57 % серы, присутствующей в кубовых остатках, переходит в сероводород, до 22 % - в нефтяной кокс и около 19,8 % - в дистилляты. При коксовании тяжелых остатков сирийских нефтей только 17,2 % от серы перешло в сероводород, 37,2 % - в кокс и 45,6 % - в дистилляты.

Как правило, содержание серы в коксе выше, чем в исходном сырье. Это общее соотношение применимо к продуктам коксования кубовых остатков сирийской нефти: отношение содержания серы в коксе на содержание серы в сырье составляет 1,21. Для кубовых остатков кубинской нефти это отношение составляет 0,97. Такое низкое соотношение быть объяснено низким порогом термической стабильности органических соединений серы в данных кубовых остатках.

В работе [100] авторами рассмотрены возможности использования тяжелых нефтяных остатков тяжелых нефтей с высоким содержанием серы в качестве сырья для УЗК, а именно каражанбасской и каламкасской (Казахстан), осинской (Пермский край), и арланской (Башкортостан) (таблица 1.5).

Таблица 1.5 – Показатели качества тяжелых нефтяных остатков тяжелых нефтей.

Показатели	Прямогонные остатки нефтей			
	осинская	арланская	каламкасская	каражанбасская
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1012	1015	1011	991
Углеродистый остаток, %	14,0	16,0	12,3	12,1
Массовая доля серы, %	3,35	4,20	3,0	2,5
Фракционный состав: начало кипения, °С	324	382	448	424
выкипает до 400 °С, %	11	1	-	-
выкипает до 450 °С, %	15	12	4	7
выкипает до 500 °С, %	21	33	11	30
выкипает до 525 °С, %	24	41	16	40
Групповой углеводородный состав, % масс.				
- парафинов и нафтенов	12,7	11,4	17,9	26,6
- ароматических				
легких	7,5	6,5	7,4	8,4
средних	7,8	8,7	6,2	9,5
тяжелых	33,8	36,5	29,6	24,8
- смол	29,0	25,6	22,5	19,6
- асфальтенов	9,2	11,3	16,4	11,1
Коксуемость, %	72,0	73,4	68,5	55,5
Выход продуктов коксования, % масс. по сырью				
газ	11,3	8,6	10,5	11,1
дистилляты	63,6	66,5	63,1	64,5
нефтяной кокс	25,1	24,9	26,4	24,4

Данные по выходу продуктов коксования, которые были получены в результате экспериментов на лабораторной установке показывают, что замедленное коксование тяжелых нефтей дает повышенный, по сравнению с товарными смесями нефтей, выход нефтяного кокса. Сообщается, что коло 35 %

органических соединений серы переходят в газ коксования, остальная часть серы из исходного сырья переходит в кокс и дистилляты. Образующиеся дистилляты коксования характеризуются низким содержанием зольных элементов, поэтому, после облагораживания, могут быть направлены на получение среднего дистиллятного топлива.

В работе [101] рассмотрен состав прямогонных и вторичных остатков западносибирских нефтей с точки зрения возможности их использования в качестве сырья УЗК. Так, в парафино-нафтеновых фракциях прямогонных и вторичных остатков мангышлакской нефти содержится незначительное количество полициклических нафтенов (14-18 %) и много парафиновых УВ (33-43 %).

В работах [94,96-100] рассматривается взаимосвязь углеводородного состава нефтяного сырья на распределение серы между продуктами коксования. Указывается, что максимальное количество кокса (22-25%) и газа (10-11%) получено из гудронов с высоким содержанием ароматики. Выход кокса (15-18 %) и газа (7-6 %) из парафинистого сырья ниже. Сера распределяется по продуктам коксования и их фракциям неравномерно - чем выше фактор парафинистости и больше коксуюемость гудрона, тем больше величина отношения серы в нефтяном коксе (S_k) к содержанию серы в сырье (S_c) $S_k : S_c$. Эта же закономерность отмечена и при коксовании крекинг-остатков. Очевидно, глубина разложения сернистых соединений при коксовании связана с характером и глубиной химических превращений всех компонентов исходного сырья при его карбонизации. Установлено, что до 30% серы удаляется из на первых этапах процесса.

С углублением процесса содержание серы в газе коксования падает, так как в коксующейся массе остаются термически стойкие сернистые соединения. Увеличивается количество водорода и метана в газе, вследствие возрастания роли реакций уплотнения и поликонденсации. При коксовании сырья ароматизированного или с большим содержанием полициклических нафтенов высокая степень ароматизации дисперсной среды способствует повышению температуры процесса и увеличению степени разложения сероорганических соединений сырья.

При проведении экспериментов [56] по коксованию смеси крекинг-остатка Новоуфимского НПЗ и тяжелых прямогонных остатков мангышлакской нефти с варьированием коэффициента рециркуляции (10, 30, 40, 60 и 80 %) сравниваются свойства первичного и рециркулирующего сырья. Указано, что рециркулирующее сырье имеет повышенное содержание парафиновых и нафтеновых УВ, и, в целом, имеет утяжеленный углеводородный состав, но массовая доля общей серы значительно снизилась. Отмечено, что на содержание ароматических соединений и асфальтенов введение рециркулята не повлияло.

Ряд исследований [18,20,23,29,48,43,92,98-100] показали возможность регулирования выхода и качества продуктов коксования за счет добавления к гудрону различных остатков процессов вторичной переработки нефти – тяжелого газойля каталитического крекинга, экстракта селективной очистки масел, дистиллятного крекинг-остатка (ДКО), деасфальтизата, масляных вакуумных погонов [103,104]. При вовлечении данных компонентов в основном происходит перераспределение баланса продуктов в сторону увеличения выхода либо тяжелого газойля коксования (ТГК), либо кокса.

Например, в качестве вариантов сырья для установок замедленного коксования Ангарского НПЗ [103] исследованы гудрон ЭЛОУ АВТ-6, суммарный вакуумный газойль, гудрон с установки вакуумной переработки мазутов ГК-3, деасфальтизат, асфальт, тяжелый газойль каталитического крекинга (ТГКК), экстракт селективной очистки масел (ЭСОМ), тяжелая смола пиролиза (ТПС).

При проведении исследований [103] в качестве образца для сравнения выбирали смесь легкого (ЛГ) и тяжелого (ТГ) газойлей в массовом соотношении 50:50. Результаты экспериментов показали, что выход жидких продуктов коксования ЭСОМ, ТГКК и ТПС значительно превосходил этот показатель при переработке гудронов за счет снижения выхода кокса и газа. При этом максимальный выход светлых фракций был получен из продуктов коксования ТПС, а минимальный – из продуктов коксования ТГКК и смеси ЛГ40;ТГ40; ЭСОМ20. Указано, что несмотря на более низкую коксуемость ЭСОМ, ее введение в смесь гудронов позволяет увеличить выход кокса, что свидетельствует

об активном участии в процессах коксообразования продуктов термодеструкции ароматических УВ и смол, содержащихся в ЭСОМ.

Введение ТГКК [103] в прямогонные нефтяные остатки приводит к увеличению выхода фракции тяжелого газойля и снижению прочих продуктов процесса. Это явление объясняется высокой термической стабильностью углеводородов ТГКК. Однако введение в состав сырья ТПС способствует увеличению выхода кокса и светлых фракций жидких продуктов коксования (на 2,3-6,5 %). Данному эффекту способствует снижение кинетической устойчивости дисперсной системы гудронов при введении ТПС. Специфический углеводородный состав ТПС обеспечивает участие продуктов термодеструкции как в процессе образования кокса, так и получения легкокипящих углеводородов.

Данные работы [99] подтверждают прямую зависимость выхода фракции 110-210 °С продуктов коксования от концентрации смол и времени крекинга. Следовательно, с целью получения большего количества бензинов наличие смол в сырье коксования будет желательным. Сдерживающим фактором, который существенно ограничивает выход бензина, является совместное присутствие асфальтенов со смолами, что заметно на примере коксования ТПС и её смесей [103]. Получение максимального количества светлых среднестиллятных фракций возможно при снижении в сырье содержания парафинонафтеновых, средних ароматических УВ и смол. Снижение ПНУ с 16,6 % масс. (гудрон) до 3,0 % масс. (ТПС) увеличивают количество легкого газойля коксования с 30,9 до 51,0% масс, а увеличение содержание смол увеличивает количество бензиновых фракций.

Таким образом, анализ литературных источников показал повышенный интерес к изучению влияния состава сырья на выход и качество продуктов замедленного коксования. Однако в литературных данных отсутствует информация по изучению данных зависимостей для нефтей новых месторождений Восточной Сибири и Дальнего Востока, являющихся потенциальным сырьем для НПЗ этих регионов.

1.5 Характеристика жидких и газообразных продуктов коксования

Исходя из возрастающей потребности региона в моторных топливах и специфики сырья рассматриваемого процесса, все большая часть предприятий переводит установки замедленного коксования на выпуск максимального количества дистиллятных фракций [3,8,24,62]. Обоснование выбора оптимальной схемы их переработки базируется, в первую очередь, на изучении их состава и свойств. Исходя из этого, в данной главе рассмотрим характеристики жидких и газообразных продуктов коксования.

Жидкие и газообразные продукты коксования, такие как газ, бензин, легкий и тяжелый газойль, являются полуфабрикатами и используются в процессах смешения или как компоненты сырья вторичных процессов. Качество этих продуктов регламентируется последующими по ходу технологическими процессами.

Дистиллятные продукты коксования, получаемые при переработке гудрона, характеризуются повышенным содержанием непредельных УВ и сернистых соединений [103,107], что увеличивает нагрузку на установку гидроочистки бензина и ДФК. При возрастании плотности и утяжелении фракционного состава дистиллятных продуктов происходит увеличение содержания сернистых соединений и ароматических УВ, при снижении - олефиновых. По сравнению с прямогонными нефтепродуктами такого же фракционного состава, содержание серы в продуктах коксования выше в 5-10 раз [106].

Жирный газ коксования на примере гудрона [104] содержит: водорода – 0,15%; сероводорода – 5,05%; метана – 24,87%; этана – 19,84%; этилена – 2,16% пропана- 18,45%; пропилена – 5,54%; изобутана – 1,76%; н-бутана – 6,59%; суммы бутиленов – 6,58%; изопентана – 1,12%; н-пентана – 2,34%; суммы амиленов – 3,53%; углеводородов С₆ – 2,02% (плотность газа – 1,29 г/л) [7].

Выход и качество бензина, прежде всего, зависит от вида коксования, а также от качества исходного сырья. Выход бензина составляет от 7 до 16 % на сырье. Бензины коксования характеризуются высокими йодными числами и

низкой термоокислительной стабильностью и нуждаются в гидрогенизационном облагораживании.

Как следует из обзора литературных источников, по химическому составу все бензины термодеструктивных процессов характеризуются высокой долей непредельных УВ – около 25-30 % масс., в том числе и диолефинов (0,2-0,6 % масс.). Содержание парафинов находится на уровне 45-50 % масс., нафтенов – 14-20 % масс., ароматических углеводородов – 7-12 % масс. Вследствие особенностей схем ректификации, бензины имеют разный фракционный состав, что особенно заметно сказывается на содержании таких групп углеводородов, как арены и олефины. В связи с этим, бензин коксования смесового сырья (температура конца кипения на уровне 200-220 °С) отличается высоким содержанием ароматических УВ и низким – олефиновых.

Из данных таблицы 1.6 можно сделать вывод о том, что все бензины имеют сходный качественный, но различных количественный углеводородный состав. Химический состав основных углеводородных групп C₅-C₉ бензинов коксования указывает на то, что в группах C₅ - C₇ преобладают олефины и n-алканы; в группах C₈-C₉ основную долю составляют ПНУ. Основную долю непредельных углеводородов исследуемых вторичных бензинов составляют нециклические олефины. Подавляющее большинство (98 %) составляют соединения с одной двойной связью (моноолефины). Диены представлены в основном молекулами C₅-C₆. Из индивидуальных диолефинов максимальная доля приходится на циклические метилпентадиены (около 40 %). Практически все диеновые углеводороды бензинов замедленного коксования представляют собой диолефины с сопряженными двойными связями.

Как следует из анализа литературных источников, состав жидких продуктов коксования, особенно бензинов, хорошо изучен. Тем не менее, как и в случае анализа зависимостей выхода продуктов коксования от исходного сырья, в литературе не встречаются данные о составе жидких и газообразных продуктов коксования нефтей Восточной Сибири и Сахалинской области.

Таблица 1.6 - Характеристика вторичного бензина коксования [96-98].

Характеристика бензинов	Бензин замедленного коксования						
	Смесь волгоградских и западносибирских нефтей				Смесь казахских нефтей		
Исходное нефтяное сырье							
Средний состав сырья термического процесса	Гудрон				Гудрон +экстракт остаточный+ асфальт (55:35:10)		Гудрон
УВ состав, % мас:							
Парафины:	46,3	46,3	46,8	45,8	44,6	46,7	46,9
в т.ч. неразветвл. изостроения	24,2	25,5	25,1	25,8	23,1	24,2	24,4
Нафтены	22,1	20,8	21,7	20,0	21,5	22,5	22,5
Ароматика:	16,8	15,5	16,3	15,7	17,6	16,6	18,7
в т.ч. бензол (% об.)	7,3	7,4	6,9	6,7	12,5	13,0	8,0
Олефины:	0,18	0,15	0,14	0,14	0,16	0,14	0,20
в т.ч. диеновые	28,0	28,9	28,4	30,7	22,7	21,1	25,1
Неидентифицированные	0,44	0,39	0,35	0,45	0,19	0,22	0,22
	1,6	1,9	1,6	1,1	2,6	2,6	1,3
Содержание, % мас:							
общей серы	0,32				0,35		
меркаптановой серы	0,085				0,105		
азота	47,7				72,0		

1.6 Влияние технологических параметров процесса на выход и свойства продуктов коксования

1.6.1 Влияние температуры коксования

Оптимальным температурным режимом для получения нефтяного кокса является температура 480 °С. При пониженных температурах из-за низкой скорости реакций крекинга в продуктах преобладают нафтено-ароматические структуры с короткими алкильными цепями, которые будут препятствовать дальнейшим реакциям уплотнения [30-36]. При температурах выше оптимальной

скорости реакции деструкции и поликонденсации резко возрастают. Следовательно, для увеличения выхода жидких продуктов коксования рекомендуется проводить процесс при повышенной температуре, что сопровождается образованием большого количества нафтено-ароматических структур с короткими алкильными цепями, олефинов нормального строения, получаемых в результате крекинга [18,109].

Содержание парафинов с более высоким числом атомов углерода ($> C_{15}$) снижается с увеличением температуры и продолжительности коксования, а количество парафинов с числом атомов углерода ($< C_{15}$) одновременно возрастают, так как углеводороды с количеством атомов углерода в молекуле больше 15 легче подвергаются крекингу [109-111].

Большинство вторичных реакций с образованием промежуточных продуктов в процессе замедленного коксования происходит в интервале температур 450-480 °С. Характер их зависит от природы крекирующего сырья. Углеводороды бензиновой фракции подвергаются крекингу незначительно. Степень крекинга нефти коксования возрастает с увеличением температуры и времени реакции. Концентрация парафинов в дизельной фракции коксования несколько снижается при более высоких температурах реакции; концентрации нафтенов и ароматических УВ остается почти неизменной [102].

Повышение температуры нагрева сырья приводит к усилению реакций крекинга углеводородов. При этом наблюдается увеличение выхода газа и уменьшение выхода кокса и перераспределение выходов бензина и дизельной фракции коксования. Кроме этого происходит изменение углеводородного состава газа и жидких продуктов в сторону увеличения содержания непредельных углеводородов и сернистых соединений, что отрицательно сказывается на свойствах данных продуктов. Также отмечается, что возможности повышения температуры нагрева сырья ограничены конструктивными особенностями коксовых камер и печей [29,30,43,99].

1.6.2 Влияние давления коксования

Выход газов в большой степени зависит от давления в реакторе коксования, что подтверждается данными работ [86,92,93,102], где в результате увеличения давления показано существенное увеличение выхода газов коксования. При этом увеличивается доля метана, снижается концентрация ненасыщенных газовых компонентов - этилена, пропилена, бутилена, снижается доля тяжелого газойля в общем балансе продуктов коксования.

С повышением давления в коксовых камерах выход кокса существенно возрастает при снижении выхода дистиллятных продуктов [92,102,104,110]. При повышении давления происходит улучшение структуры кокса [93,109]. Однако возможности проведения процесса при значительном повышении давления ограничены конструкцией коксовых камер и требуют дополнительных капитальных затрат на реконструкцию, что не окупается ценой кокса.

Снижение выхода тяжелого газойля коксования при повышении давления объясняется замедлением испарения реакционноспособных структурных звеньев сложных молекул, увеличением их концентрации в жидкой фазе и отложением на поверхности частиц кокса продуктов поликонденсации из паровой фазы, что приводит к сокращению выхода жидких продуктов и увеличению выхода кокса [93,94,105-109].

1.6.3 Влияние коэффициента рециркуляции

Рециркуляция части жидкого продукта обратно в реакционную зону широко практикуется на УЗК. Соотношение рециркулирующего сырья обычно находится между 0,2 и 0,6 [50,93,94,114, 115].

С повышением коэффициента рециркуляции (отношение расходов вторичного и первичного сырья) (КР) несколько увеличивается выход кокса в пересчете на сырье [93,94]. Одновременно возрастает выход бензина, легкого газойля коксования, а тяжелого газойля коксования - уменьшается.

В работе [47] показано, что с увеличением КР растут выход газа, бензина, и тяжелого газойля. При КР равном 1,5 в сравнении с работой без использования рециркулята, увеличиваются:

- выход газов (включая потери) (с 11,4 до 12,8 % масс);
- выход бензина (с 8,9 до 10,4 % масс);
- выход тяжелого газойля (с 11,4 до 16,0 % масс).

ПНУ оказывают не столь заметное влияние на выход газов, так как известно, что при температурах около 500 °С и высоких давлениях место разрыва связи С-С перемещается к концам молекулы, что способствует увеличению выхода жидких углеводородов. В случае высоких температур и низких давлений (пиролиз) получается большое количество реакционно-способных низкомолекулярных углеводородов [30-34].

Газойлевая фракция коксования содержит в своем составе около 30-40% полициклических ароматических УВ. Поэтому рециркуляция этой фракции позволяет ароматизировать и повысить агрегативную устойчивость вторичного сырья и улучшить условия формирования надмолекулярных образований и структуру кокса [33]. Увеличение КР приводит к снижению содержания в коксе ванадия и никеля, увеличивает анизотропию кокса и уменьшает его прочность. Однако чрезмерное повышение КР приводит к снижению производительности установок по первичному сырью и по коксу и возрастанию эксплуатационных затрат. Повышенный КР (1,4-1,8) оправдан лишь в случае производства высококачественного, например, игольчатого кокса.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты и методы исследований

Выявление зависимостей влияния технологических параметров и состава сырья процесса коксования на выход и свойства продуктов в условиях изменения сырьевой базы производства имеет большое практическое значение. На стадии проектирования это необходимо для обоснования проектных решений, для действующих установок коксования – для корректировки технологических режимов. Исследование указанных закономерностей в условиях действующего производства сопряжено с рядом трудностей: варьирование в широких пределах входных параметров обычно невозможно, так как это может привести к существенному отклонению качества получаемой продукции от регламентируемых показателей и к нарушению требований безопасного ведения промышленного процесса; результаты, полученные в ходе промышленного эксперимента зачастую искажены в связи с наличием целого спектра неучтённых внешних возмущающих факторов, вносящих элемент неопределённости в результаты эксперимента [117]. В целом, проведение экспериментов на действующей промышленной установке требует значительных материальных затрат и времени.

Таким образом, исследование влияния свойств нефтей Восточной Сибири и Дальнего Востока и технологических параметров на выход и свойства продуктов коксования целесообразно проводить с использованием метода воспроизведения процесса в лабораторных условиях.

Объектом диссертационного исследования является процесс коксования прямогонных остатков нефтей, добываемых на территории Восточной Сибири и Дальнего Востока.

В результате обзора данных об объемах разведанных запасов и объемах добычи нефти рассматриваемых регионах, а также оценки существующей схемы транспортировки добываемых нефтей на действующие НПЗ в указанных

регионах, в качестве образцов для исследования были выбраны следующие нефти:

1. Нефть Ванкорского месторождения (ООО «РН-Ванкор»).

Началом промышленной эксплуатации Ванкорского месторождения считается август 2009 г. По состоянию 2014 г. начальные извлекаемые запасы Ванкорского месторождения составляют 500 млн. тонн нефти и конденсата, 182 млрд. кубометров газа [65].

В работах [67-69] показано, что физико-химические свойства ванкорской нефти следующие: плотность при 20 °С – 901,4 кг/м³, содержание серы - 0,173 % масс. По ГОСТ 51858 нефть характеризуется «малосернистая» (1 класс), «битуминозная» (4-й тип).

Образцы нефти Ванкорского месторождения отобраны на центральном пункте сбора нефти Ванкорского производственного участка ООО «РН-Ванкор».

2. Нефть Юрубчено-Тохомского месторождения (ПАО «Восточно-Сибирская нефтегазовая компания» («Востсибнефтегаз»)).

Промышленный запуск первоочередного участка Юрубчено-Тохомского месторождения произведен в 2017 год и предполагает выход на долгосрочную перспективу по добыче нефти до 5 млн. тонн/год в 2019 году. Планируется, что нефть Юрубчено-Тохомского месторождения станет одним из источников сырья для загрузки Восточной нефтехимической компании - одного из крупнейших нефтехимических комплексов, запланированных к строительству [70-73]. Текущие извлекаемые запасы нефти в пределах Юрубченской залежи категории АВС1+С2 составляют более 350 млн. тонн, что позволяет отнести месторождение к категории уникальных [62-64].

В соответствии с ГОСТ 51858 нефть ЮТ относится к 1-му классу малосернистых нефтей (массовая доля общей серы 0,62 %), типу 0 «особо легкая» (плотность при 20 °С) и 1-й группе и 3-му виду [73,83].

Образцы для исследования были отобраны в резервуарном парке Юрубчено-Тохомского месторождения.

3. Смесь сахалинских нефтей, являющаяся сырьем ООО «РН-Комсомольский НПЗ».

Согласно технологической классификации все изученные сахалинские нефти относятся к I классу. Среди нефтей преобладают нефти типа 1 так как потенциальное содержание фракций, выкипающих до 350 °С, выше 45%. Исключение из исследованных нефтей составляют охинская и уйглекутская нефти, которые относятся к типу 2. По выходу базовых масел нефти значительно различаются между собой. Среди них имеются нефти, относящиеся к группе 1 (западно-сабинская, шхунная, уйглекутская) и группе 4 (некрасовская). Остальные нефти по потенциальному содержанию базовых масел относятся к группе 2 [78-82]. По содержанию парафина большинство сахалинских нефтей относится к виду 2.

В соответствии с [81,84-86, 88], товарная смесь сахалинских нефтей, по ГОСТ 51858 классифицируется как «сернистая» (класс 2), «тяжелая» (тип 3).

Базовые дистиллятные и остаточные масла из основных нефтей о. Сахалин имеют низкие индексы вязкости, что обусловлено высоким содержанием кольчатых структур в средней молекуле и полициклических ароматических углеводородов. Таким образом, подавляющее большинство сахалинских нефтей является неблагоприятным сырьем для получения масел.

В качестве образца были отобраны пробы товарной нефти, поступающей на Комсомольский НПЗ.

4. Смесь западносибирских нефтей

В качестве эталонного образца сырья процесса коксования была принята смесь западносибирских нефтей, которая в настоящее время является основным видом сырья для нефтеперерабатывающих предприятий Восточной Сибири и Дальнего Востока. Для целей исследования отобраны образцы товарной нефти, поступающей на АО «Ачинский нефтеперерабатывающий завод Восточной нефтяной компании» (далее – АНПЗ, Ачинский НПЗ).

Нефть Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна характеризуется низким содержанием серы (до 1,1%), и парафина (менее 0,5%), высокое

содержание бензиновых фракций (40-60%) [59,61,70,84-85]. Объем добычи на территории Западной Сибири составляет до 70% от всей российской нефти. Так, в 1993 году, добыча нефти без газового конденсата составила более 230 млн тонны, из которых фонтанным способом – 26,5 млн тонн, а насосным 193 млн тонн. [1,7,8,74]. Этот факт указывает на важную проблему топливной промышленности - старением разрабатываемых месторождений.

2.2 Методы и оборудование для коксования в лабораторных условиях

2.2.1 Подготовка сырья для экспериментов по коксованию в лабораторных условиях

Для достижения целей исследования, в качестве сырья процесса коксования применялся гудрон - прямогонный нефтяной остаток с температурой кипения при атмосферном давлении 500 °С – к.к., полученный из нефтей исследуемых месторождений. Условия перегонки подбирали под условия работы промышленных вакуумных колонн.

В условиях вакуумной перегонки мазута в промышленных условиях обычно отбирают фракцию, выкипающую выше 500 °С. Соотношение температура-давление вакуумной колонны определяют исходя из того, чтобы температура питания не превышала 420-425 °С, так как при такой температуре конструктивные элементы печи подвергаются повышенной нагрузке – закоксовыванию, воздействию образующихся газов разложения и пр. Таким образом, давление в верхней части колонны, в зависимости от конструкции и состояния вакуум-создающих систем, составляет в среднем от 8 до 100 мм рт. ст.; соответственно, температура питания поддерживается на уровне 395-420 °С, а кубовой части колонны – 350 – 400 °С.

Подготовка сырья коксования проводилась в два этапа:

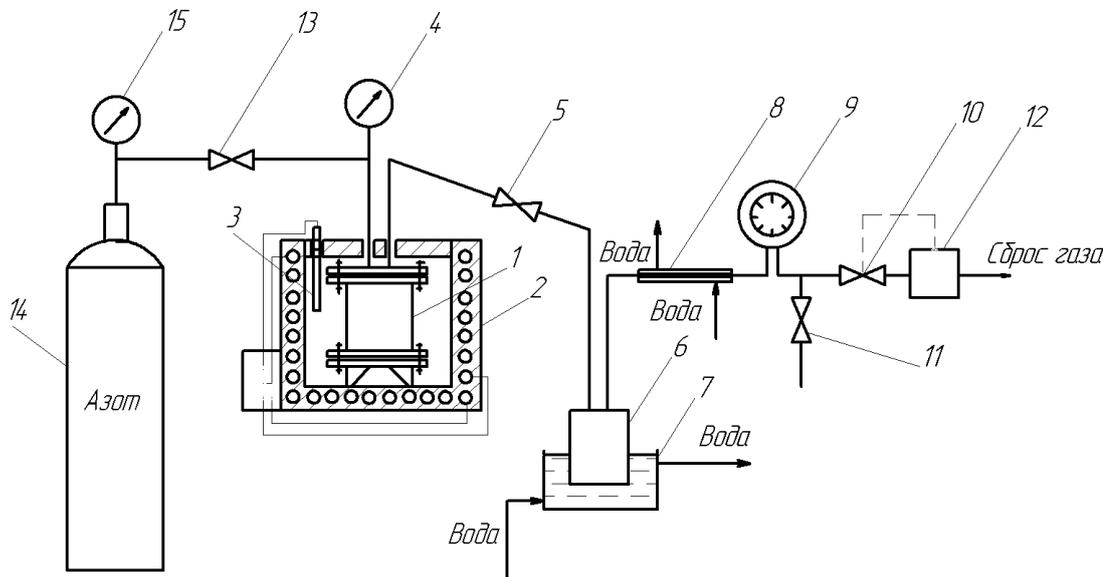
1. Перегонка исходной нефти при атмосферном давлении с выделением фракции, выкипающей выше 300 °С. Перегонка проводилась параллельно на двух установках для простой однократной перегонки с перегонной круглодонной

колбой объемом 2 л. Единовременная загрузка составляла 1,0 л по сырой нефти. Выход фракции 300 °С – к.к. составлял 45 – 60 % об.

2. Перегонка фракции 300 – 500 °С при остаточном давлении 10 мм рт. ст. (1,3 кПа) с выделением фракции, выкипающей выше 320 °С в вакууме (соответствует 500 °С при нормальных условиях). Для создания пониженного давления применялись мембранные вакуумные насосы, минимальное остаточное давление 2 мм.рт.ст (0,27 кПа).

2.2.2 Проведение экспериментов на лабораторной установке коксования

Для проведения экспериментов по коксованию тяжелых нефтяных остатков исследуемых нефтей в лабораторных условиях применялась разработанная для этих целей лабораторная установка, представленная на рисунке 2.1.



1 – реактор коксования; 2 – печь муфельная; 3 – термопара; 4, 9, 15 – манометры; 5, 10, 11, 13 – вентили; 6 – сборник жидких продуктов, 7 – охлаждающая баня; 8 – холодильник Либиха; 12 – клапан предохранительных сбросный, 14 – азот технический.

Рисунок 2.1 – Схема лабораторной установки коксования

Лабораторная установка коксования состоит из следующих узлов:

1. Блок коксования, состоящий из реактора объемом 500 см³ (1), изготовленный из стали 12Х18Н10Т, и муфельной печи (2);
2. Термопары для контроля и регулирования температуры процесса (3);
3. Система отвода и конденсации парогазовой смеси из реактора;
4. Система создания и поддержания давления посредством подвода инертного газа (азота).

Реактор (1) помещали в муфельную печь (2), способную поддерживать температуру до 1100 °С с регулировкой скорости и времени нагрева за счет термопары (3). Образующаяся в процессе коксования парогазовая смесь дистиллятов и газов с температурой ~300 °С выводится из реактора и по системе стальных трубок направляется в сборник (6). Под действием атмосферного воздуха происходит охлаждение и разделение смеси на жидкую и газовую фазы.

Сборник дистиллятных продуктов коксования (6) помещали в водяную баню (7) с температурой 15 °С, для наиболее полного разделения выходящей из реактора парогазовой смеси и снижения активности побочных процессов полимеризации, поликонденсации, влияние которых может внести отрицательный вклад в истинность определения физико-химических показателей дистиллятов коксования. Дальнейшее охлаждение отходящих газов осуществляется обратным холодильником (8). Температура водяную бани и в обратном холодильнике поддерживали циркуляционным криостатом.

Для контроля давления в системе пробоотбора установлен манометр МПТИ-1 (9) последовательно за обратным холодильником (8) на линии вывода газов коксования. Наличие манометра позволяет вести контроль процесса визуально, а также производить проверку точности срабатывания системы сброса давления при предпусковых испытаниях лабораторной установки. Для проведения экспериментов при повышенном давлении на выходе из холодильника водяного установлен клапан предохранительный сбросной марки КПС-С-2-Г (см. рисунок 2.1). Пробоотборник газообразных продуктов коксования (пипетка газовая) при помощи системы силиконовых трубок устанавливается на выходе клапана.

Трубки снабжены зажимами для герметичного запора газообразной пробы. Конец силиконовой трубки погружен под слой жидкости, что препятствует самопроизвольному выходу газа из системы и тем самым обеспечивает удерживание пробы газа коксования даже при открытых зажимах.

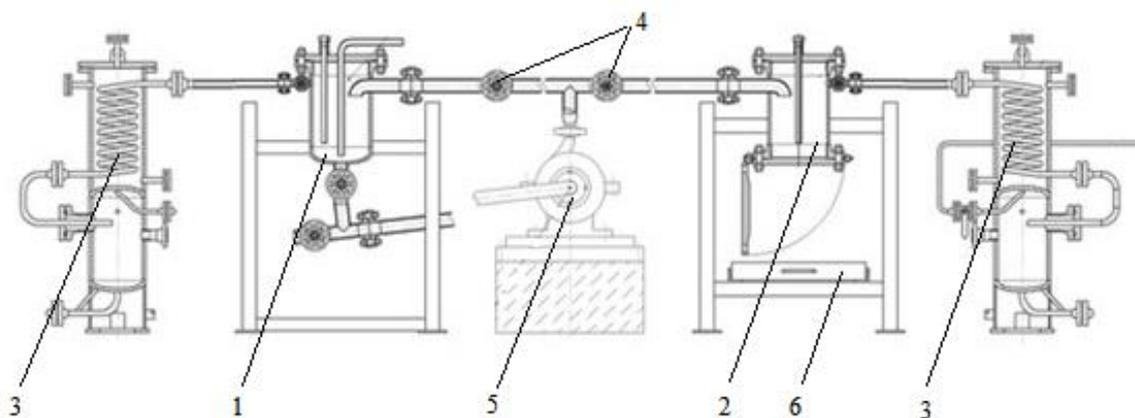
Под коэффициентом рециркуляции принималось отношение суммы количества свежего сырья и рециркулирующей фракции к количеству свежего сырья.

Для проведения экспериментов с рециркуляцией жидких продуктов коксования, полученных в эксперименте с аналогичными технологическими параметрами, рециркулят подвергались атмосферно-вакуумной разгонке до температуры 500 °С (н.у.) в соответствии с п. 2.2.1. Соотношения первичного и вторичного сырья были выбраны исходя из литературных данных и составляли 1,2 и 1,6 для лабораторной установки, для укрупненных экспериментов КР составлял 1,6. В качестве эталонного показателя для сравнения приняты результаты экспериментов, проводимых при тех же технологических параметрах, но для первичного сырья. Рециркулирующее сырье в требуемом соотношении смешивается с первичным сырьем при температуре 80 °С (выше температуры размягчения) с использованием быстроходной лопастной мешалки в емкости из лабораторного стекла.

2.2.3 Проведение экспериментов на стендовой установке коксования

Для масштабирования данных, полученных на лабораторной установке, разработана и изготовлена стендовая установка коксования, схема которой представлена на рисунке 2.2.

Стендовая установка коксования представляет собой двухблочную систему, состоящую из реактора нагрева сырья (предкоксование) (1) и реактора коксования (2). Обе секции установки снабжены газосепараторами для отделения жидких продуктов от газа коксования (3).



1 – реактор нагрева сырья; 2 – реактор коксования; 3 – газожидкостный сепаратор; 4 – вентили; 5 – насос нефтяной центробежный, 6 – ящик для выгрузки кокса

Рисунок 2.2 – Общий вид стендовой установки коксования.

Установка работает по периодическому принципу действия, максимальная производительность по сырью составляет 5 кг за 1 цикл нагрева.

Сырье загружается в реактор нагрева (1), где нагревается до температуры эксперимента. Частично крекированное сырье насосом нефтяным центробежным (5) подается в реактор коксования (2). Экспериментально установленное время коксования составляет 5 часов. Газообразные продукты термического разложения отводятся через штуцер для отвода газов в газосепаратор (3), где происходит охлаждение и отделение жидкой фазы от газовой. Газовая фаза может быть направлена на дальнейшую переработку или исследование до завершения процесса, жидкая - выводится после охлаждения из системы. Нефтяной кокс выгружается снизу реактора коксования (2) в ящик выдвигной (6), далее направляется на исследование его физико-химических, морфологических и других свойств. Для регулирования потоков сырья и продуктов коксования используются задвижки (4).

Конструктивное оформление стендовой установки позволяет проводить эксперименты как с рециркуляцией, так и без нее, с полунепрерывной подачей сырья из реактора (1), а также загружать вручную сырье непосредственно в реактор коксования (2) (воспроизводить процесс коксования в кубах).

2.2.4 План эксперимента

На основе данных технологических регламентов действующих установок коксования тяжелых нефтяных остатков разработан план эксперимента, включающий варьирование следующих параметров:

- время коксования;
- температура;
- давление;
- коэффициент рециркуляции.

Для выбора времени проведения процесса проведена серия предварительных экспериментов продолжительностью от 3 до 6,5 часов. В результате установлено, что по истечении 4 часов наблюдается прекращение выделения газообразных и жидких продуктов. Исходя из этого, для всех последующих экспериментов была установлена продолжительность экспериментов в 5 часов без учета предварительного прогрева сырья.

Значения показателей варьируемых параметров для проведения экспериментов на лабораторной установке коксования определена исходя из опыта промышленной эксплуатации установок замедленного коксования, а также с учетом объема используемого реактора. Эксперименты с варьированием температуры процесса проводились в диапазоне температур 480–520 °С с интервалом 10 °С. Эксперименты осуществляли при атмосферном давлении и давлении 210 кПа, что согласуется с принятыми в условиях реального производства технологическими параметрами процесса.

Технологические параметры коксования тяжелых нефтяных остатков каждого вида образцов исследуемых нефтей на лабораторной установке приведены в таблице 2.1.

Для подтверждения полученных зависимостей и масштабирования результатов проведены эксперименты по коксованию укрупненных партий тяжелых нефтяных остатков (масса навески 2 кг) на стендовой установке (таблица 2.2).

Таблица 2.1 – Технологические параметры экспериментов по коксованию тяжелых нефтяных остатков на лабораторной установке.

№ эксперимента	Температура, °С	Давление, кПа	КР
1	480	101,3	1
2			1,2
3			1,6
4	490		1
5			1,2
6			1,6
7	500		1
8			1,2
9			1,6
10	510		1
11			1,2
12			1,6
13	520		1
14			1,2
15			1,6
16	480	210	1
17			1,2
18			1,6
19	490		1
20			1,2
21			1,6
22	500		1
23			1,2
24			1,6
25	510		1
26			1,2
27			1,6
28	520		1
29			1,2
30			1,6

* КР – коэффициент рециркуляции

Таблица 2.2 – Технологические параметры экспериментов по коксованию тяжелых нефтяных остатков на стендовой установке.

№ эксперимента	Температура, °С	Давление, кПа	КР*
1а	490	101,3	1
2а			1,6
3а	510		1
4а			1,6
5а	490	210	1
6а			1,6
7а	510		1
8а			1,6

* КР – коэффициент рециркуляции

Все эксперименты на лабораторной установке коксования проводились в виде серий из трех параллельных опытов при соблюдении воспроизводимости технологических параметров и свойств исходного сырья. Полученные результаты экспериментов определялись как средние арифметические значения в серии параллельных опытов.

2.3 Методы испытаний исходной нефти, сырья и продуктов коксования

Качество сырья, вовлекаемого в процесс коксования (наряду с технологией и технологическими параметрами) определяет технико-экономические показатели производства, а также качество и выход получаемых продуктов (газ, дистилляты коксования, кокс). Вклад индивидуальных компонентов сырья в процесс коксообразования зависит от их химического состава, строения, молекулярной массы, то есть свойств, определяющих их реакционную способность в реакциях крекинга и конденсации.

Исходные нефти были испытаны по следующим показателям: плотность (ГОСТ 3900), фракционный состав (ГОСТ 2177), массовая доля серы (ГОСТ Р 51947), содержание воды методом Дина-Старка (ГОСТ 2477), содержание парафинов (ГОСТ 11851), асфальтенов (ГОСТ 11858) и смол силикагелевых (Методика М 01-12-81 ОАО «ПермНИПИнефть»), содержание металлов (ванадия,

никеля) методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии (ISO 14597), содержание хлорорганических соединений во фракции, выкипающей до 204 °С (ГОСТ Р 52247), коксуемость (ГОСТ 19932-99). Для фракции 500 °С – к.к. стандартными методиками определялись плотность методом гелиевой пикнометрии (гелиевый пикнометр Ассурус 1340), коксуемость, содержание ванадия и никеля (ISO 14597) и серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии (ГОСТ Р 51947). Для фракций бензина и газа коксования определяли индивидуальный и групповой углеводородный состав методами капиллярной газовой хроматографии (ГОСТ Р 52714, ГОСТ Р 52063).

Перечень стандартизованных методик для анализа сырья и продуктов коксования представлен в таблице 2.3.

Определение углеводородного состава газа коксования

Определение углеводородного состава газообразных продуктов процесса коксования проводили при помощи анализатора PE Arnel 4050 на базе газового хроматографа Clarus 500 (PerkinElmer). Образец исследуемого газа микрошприцом вручную вводили в газовый хроматограф, оснащенный капиллярной колонкой, содержащей в качестве твердой фазы метилсилоксан, нанесенный на стенки кварцевой капиллярной колонки. Под действием газа-носителя образец проходит через колонку, в которой его компоненты разделяются. Компоненты регистрируются пламенно-ионизационным детектором при их элюировании из колонки. Сигнал детектора обрабатывается системой электронного накопления данных или интегрирующим компьютером.

Определение химического состава газообразных продуктов сгорания проводили по ГОСТ 52714, по методу А и методу Б. Режим программирования температуры колонки по ГОСТ 52714, по методу А и Б представлен в таблицах 2.4, 2.5.

Скорость потока газа-носителя 1 мл/мин (режим постоянного потока). Температура инжектора 250°С. Температура детектора 300°С. Ввод пробы осуществлялся вручную, объем пробы 1 мкл.

Таблица 2.3 – Перечень показателей качества сырья, продуктов коксования и методик их определения.

Наименование показателя	Нормативный документ на метод измерения
Нефть, сырье процесса коксования (фракция 500 °С – к.к.)	
Плотность при 20 °С	ГОСТ 3900
Фракционный состав	ГОСТ 2177
Массовая доля серы	ГОСТ 51947
Содержание воды	ГОСТ 2477
Содержание парафина	ГОСТ 11851
Содержание асфальтенов	ГОСТ 11858
Содержание смол силикагелевых	Методика М 01-12-81 (разработчик ОАО «ПермНИПИнефть»)
Содержание металлов ванадия никеля	ISO 14597
Содержание хлорорганических соединений во фракции, выкипающей до 204 °С	ГОСТ Р 52247
Коксуемость	ГОСТ 19932-99
Определение группового углеводородного состава нефти	Газовая хроматография с идентификацией методом хромато-масс-спектрометрии
Определение группового углеводородного состава гудрона	Метод SARA
Жидкие продукты коксования и их узкие фракции	
Выход фракций	ГОСТ 3900
Содержание серы	ГОСТ 51947
Углеводородный состав	ГОСТ 52714, ГОСТ Р 52063

Таблица 2.4 – Режим программирования температуры колонки по ГОСТ 52714 по методу А (начальная температура термостата колонок 35°С).

Скорость нагревания термостата колонки, °С/мин	Температура термостата колонки, °С	Время выдерживания изотермы, мин
0,0	35	13,00
10,0	45	15,00
1,0	60	15,00
2,0	200	30,00

Таблица 2.5 – Режим программирования температуры колонки по ГОСТ 52714 по методу Б (начальная температура термостата колонок 0°C).

Скорость нагрева термостата колонки, °С/мин	Температура термостата колонки, °С	Время выдерживания изотермы, мин
0,0	0	15,00
1,0	50	0,00
2,0	130	40,00
4,0	270	35,00

Пример хроматограммы, полученной при исследовании отобранных проб по ГОСТ 52714 (метод А), представлен на рисунке 2.3 (а), полученной при исследовании отобранной пробы газа, по ГОСТ 52714 (метод Б), представлен на рисунке 2.3 (б).

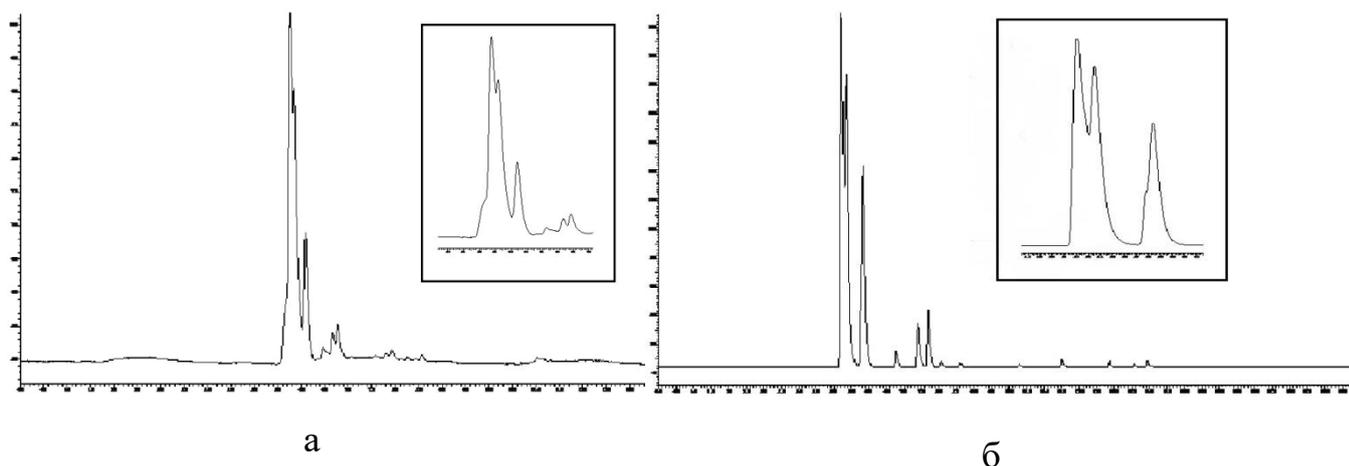


Рисунок 2.3 – Пример хроматограммы газа коксования, проанализированного по ГОСТ 52714: а - по методу А, б - по методу Б.

Из рисунка 2.3 следует, что разделение хроматографических пиков неудовлетворительное.

В ходе исследования были определены температурные условия, при которых наблюдается удовлетворительное разделение хроматографических пиков. Режим программирования температур представлен в таблице 2.6.

Пример хроматограммы, полученной для выбранного режима программирования (табл. 8), представлено на рисунке 2.5.

Таблица 2.6 – Режим программирования температур.

Скорость нагревания термостата колонки, °С/мин	Температура термостата колонки, °С	Время выдерживания изотермы, мин
0,0	0	2,0
2,0	45	2,0
10,0	75	0,0

Как видно из хроматограммы, представленной на рисунке 2.5, предложенный режим обеспечивает удовлетворительное разделение хроматографических пиков.

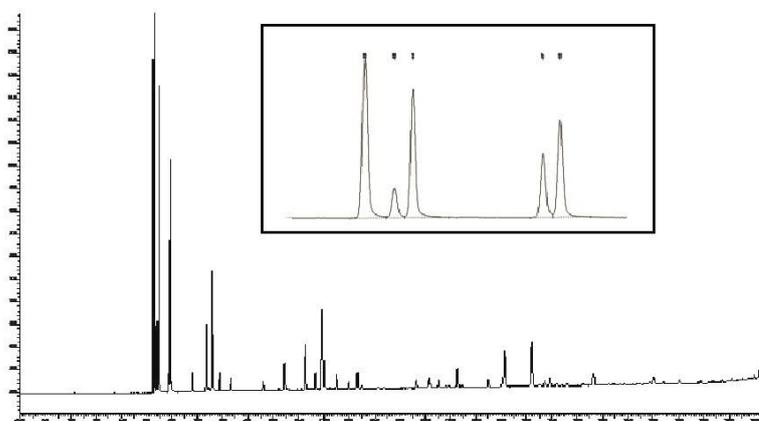


Рисунок 2.5 – Пример хроматограммы газа коксования, проанализированного по ГОСТ 52714 с программируемым режимом.

Определение группового углеводородного состава нефти и гудрона

Определение углеводородного состава нефти проведено методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Agilent Technologies 7890 с масс-спектрометрическим детектором Agilent Technologies 5975 С. Использовали 30 м кварцевую колонку HP-5ms (сополимер 5%-дифенил-95%-диметилсилоксана) с внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0.25μм. Газ-носитель – гелий с постоянным потоком 1мл/мин. Идентификация производилась по данным атласа масс-спектров и индексов удерживания.

Углеводородный состав гудрона определен по методу SARA в двух хроматографических колонках с глинистой и алюмосиликатной насадками.

Асфальтены были получены осаждением н-гептаном в атмосфере азота под давлением 25 кг/см².

Определение фракционного состава жидких продуктов коксования

Определение фракционного состава дистиллятов коксования является базой для оценки возможного выхода светлых нефтепродуктов, которые могут быть вовлечены в товарную продукцию предприятия. Рассматривались следующие фракции:

- фракция бензиновая (н.к. - 180 °С),
- фракция легкого газойля (180 - 350 °С),
- фракция тяжелого газойля (350 - к.к. °С).

Определение фракционного состава дистиллятов коксования проводилось в соответствии с ГОСТ 2177.

Определение углеводородного состава фракций жидких продуктов коксования

Определение группового углеводородного состава жидких продуктов коксования проводили следующими методами:

- 1) капиллярной газовой хроматографии (ГОСТ Р 52714, метод Б, ASTM D 6729);
- 2) флуоресцентной индикаторной абсорбции (FIA) (ГОСТ Р 52063, ASTM D 1319).

Метод исследования индивидуального и группового компонентного состава бензиновой фракции жидких продуктов коксования по ГОСТ 52714 (метод Б) производили с использованием анализатора PE-ARNEL 4080 на базе хроматографа Clarus-600 (PerkinElmer, США).

Метод FIA по ГОСТ Р 52063 и ASTM D 1319, устанавливает метод определения объемной доли углеводородов в жидких нефтепродуктах: ароматических - от 5 % до 99 %; олефиновых - от 0,3 % до 55,0 %; насыщенных - от 1,0 % до 95,0 %.

Определение массовой доли общей серы жидких продуктов коксования

Определение массовой доли общей серы во фракциях жидких продуктов коксования проводилось с использованием метода энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на портативном приборе MiniPal Sulfur (PANalytical).

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Исследование состава и свойств сырья и продуктов коксования

3.1.1 Изучение физико-химических свойств сырья процесса коксования

В результате исследований предварительно обезвоженных образцов нефтей, получены данные, указывающие на принципиальные отличия между объектами испытаний по ряду показателей. Результаты испытаний представлены в таблице 3.1.

Как видно из анализа данных таблицы 3.1 нефть Ванкорского месторождения (В) характеризуется высокой плотностью (тип 3 «тяжелая»), низким содержанием серы («малосернистая», 1-й класс) и нефтяных парафинов, асфальтенов, а также низким содержанием металлов. В сравнении с прочими образцами, ванкорская нефть характеризуется максимальным количеством нафтеновых УВ в составе, при этом содержание парафинов превышает 50 %, а ароматических - составляет лишь 9,2 %. По фракционному составу данная нефть характеризуется низким содержанием бензиновой, но повышенным содержанием дизельной фракций и мазута.

Нефть ЮТ, в сравнении с прочими исследуемыми нефтями, характеризуется меньшей плотностью (тип 1 – «легкая») и низким содержанием твердых парафинов. Данная нефть характеризуется максимальным выходом бензиновой и керосиновой фракций, и минимальным выходом мазута. Низкое значение суммарного содержания ванадия и никеля является благоприятным фактором для производства из данной нефти сырья для алюминиевой промышленности. Содержание ароматических УВ в данной нефти минимально, но количество алканов наибольшее из всех исследуемых нефтей.

Смесь сахалинских нефтей (С) характеризуется наибольшим содержанием парафина и достаточно высокой плотностью (тип 3 – «тяжелая»). При этом массовая доля серы в ней невелика (0,303 % масс.), но достаточно высоко содержание ванадия и никеля, что отрицательным образом может сказаться в дальнейшем на качестве производимого из нее нефтяного кокса. Образец товарной

Таблица 3.1 – Результаты определения свойств исследуемых нефтей Восточной Сибири и Дальнего Востока (ЗС – западносибирская, В – ванкорская, ЮТ – юрубчено-тохомская, С - сахалинская).

Наименование показателя	ЗС	В	ЮТ	С
Плотность при 20 °С	0,841	896,6	832,0	879,5
Выход фракций:				
н.к. – 180 °С	25,3	12,2	21,7	14,1
180 – 240 °С	11,1	14,2	16,1	21,5
240 – 360 °С	22,3	23,4	21,8	19,4
360 °С – к.к.	41,3	50,2	40,4	45,0
Массовая доля серы, % масс.	0,544	0,162	0,201	0,303
Содержание воды, % об.	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Содержание парафина, % масс.	2,4	1,75	0,78	2,92
Содержание асфальтенов, % масс.	1,75	0,72	1,79	0,58
Содержание смол силикагелевых, % масс.	8,2	8,5	6,3	12,7
Содержание, % об:				
парафинов	43,3	51,1	56,9	37,8
нафтенов	33,0	39,7	35,1	30,2
ароматических УВ*	23,7	9,2	8,0	32,0
Содержание металлов, ppm				
ванадия	5,1	1,83	0,09	1,61
никеля	6,1	< 1	< 1	5,83
Содержание хлорорганических соединений во фракции, выкипающей до 204 °С, ppm	< 5	< 5	< 5	< 5
Коксуемость, % масс.	2,26	1,85	0,88	1,94

смеси сахалинских нефтей характеризуется повышенным содержанием смол, но малым количеством асфальтеновых веществ, что в сочетании с высоким (в сравнении с прочими образцами) содержанием твердых парафинов может негативно сказаться на качестве предварительной подготовки нефти к переработке и образованию асфальто-смолистых парафиновых отложений при ее транспортировке и хранении. В сравнении с прочими исследуемыми образцами в составе сахалинской нефти присутствует существенно большее количество ароматических соединений и минимальные значения содержаний алканов и нафтендов.

Содержание серы в западносибирской нефти (ЗС) превышает аналогичный параметр в образцах нефти В, ЮТ и С. Тем не менее, по ГОСТ Р 51858 нефть может быть отнесена к классу «малосернистая» и типу 1 «легкая». По количеству смол и асфальтенов и твердых парафинов образец западносибирской нефти можно назвать «высокосмолистым» и «парафинистым». Суммарно образец нефти содержит суммарно 11,2 ppm металлов, незначительное количество хлорорганических соединений.

Полученные на основе рассматриваемых нефтей тяжелые нефтяные остатки, служащие сырьем для процесса коксования, характеризуются показателями, представленными в таблице 3.2.

Из данных, представленных в таблице 3.2 видно, что наибольшим содержанием серы и металлов (ванадия, никеля) в гудроне характеризуется нефть ЗС, являющаяся сырьем для Ачинского НПЗ. Наилучшими показателями коксуемости характеризуются гудрон из нефти о. Сахалин, что способствует образованию нефтяного кокса. Значения коксуемости для гудрона нефтей Западной Сибири и Ванкорского месторождения невелики и различаются незначительно, наименьшим значением данного показателя характеризуется нефть ЮТ.

Максимальный выход гудрона – сырья для процесса коксования, дает ванкорская нефть, изначально характеризовавшаяся наибольшей плотностью и наименьшим суммарным выходом светлых фракций. Обращает на себя внимание

Таблица 3.2 – Показатели качества прямогонных нефтяных остатков исследуемых нефтей.

Наименование показателя	Гудрон нефти			
	ЗС	В	ЮТ	С
Выход (фракция > 500 °С), %	19,1	21,1	18,2	19,8
Плотность при 20 °С	1004,8	931,1	896,6	925,7
Коксуемость, %	13,12	13,54	12,03	24,2
Содержание, % об:				
асфальтенов	3,5	1,9	0,8	1,6
смола	15,9	23,0	19,1	22,2
твердых парафинов	1,7	1,2	0,5	2,1
ПНУ	24,6	31,8	38,7	16,1
ароматических УВ	56,0	43,3	41,4	60,1
Содержание металлов, ppm:				
ванадия	25,1	6,97	2,53	4,96
никеля	34,9	5,48	1,88	16,41
Содержание серы, % масс.	1,350	0,266	0,232	0,861

тот факт, что один из наибольших значений выхода гудрона показывает западносибирская нефть, характеризующаяся сравнительно невысокой плотностью. Анализ свойств исходной нефти показал, что такой выход гудрона из западносибирской нефти можно соотнести с содержанием в ней ароматических УВ.

Сопоставление результатов определения углеводородного состава исходной нефти и полученного из нее гудрона позволяет говорить о корреляции распределения основных групп углеводородов по фракциям (рисунок 3.1а). В среднем, разница между содержанием парафиновых и нафтеновых углеводородов суммарно в нефти и в гудроне составляет около 52 %. Наибольшее отклонение в характере кривых распределения ПНУ в нефти и гудроне характерно для образца Ванкорского месторождения (59%).

Содержание ароматических УВ в гудроне нефти С, в сравнении с прочими образцами, максимально в абсолютном выражении. Однако, как представлено на рисунке 3.1б, во фракцию гудрона из исходной сахалинской нефти переходит наименьшее количество ароматических углеводородов. Такая же, но менее выраженная зависимость, характерна и для нефти ЗС. Можно предположить, что

такое распределение характерно для изначально более ароматизированных образцов нефти.

Как видно из данных таблицы 3.2, некоторые компоненты исходной нефти неравномерно распределены по ее фракциям. Так, содержание асфальтенов в исходной нефти для ЗС и ЮТ примерно равны (1,75 % и 1,79 % соответственно). При этом в гудроне ЗС содержание асфальтенов более чем в 4 раза превосходит это значение для нефти ЮТ. Нефтяные смолы содержатся в гудронах В и С примерно в равных количествах, однако исходная нефть В содержит примерно на 30 % меньше данного компонента. Так как нефтяные смолы представлены в основном конденсированными полициклическими соединениями с нафтеновыми и ароматическими кольцами, а также с учетом того факта, что исходная нефть В обеднена ароматическими УВ, можно предположить, что силикагелевые смолы этой нефти из-за своего преимущественно нафтенового характера в условиях коксования будут менее склонны к коксообразованию, чем смолы сахалинской нефти. Это подтверждается значениями показателя коксуемости (таблицы 3.1, 3.2).

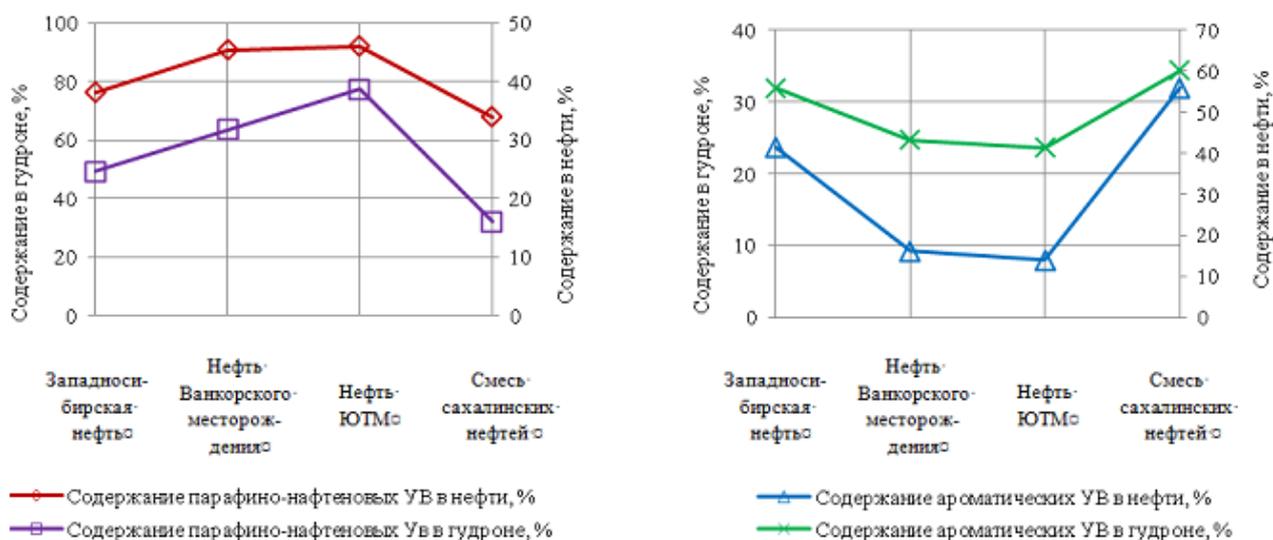


Рисунок 3.1 – Сопоставление содержания основных групп УВ нефти и в гудроне.

В качестве рециркулирующего сырья использовался тяжелый газойль коксования в количестве 20% и 60 % масс. от массы гудрона. Свойства полученных смесей представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3. – Физико-химические характеристики сырья коксования с добавкой рециркулята.

Показатель	Сырье, гудрон нефти							
	ЗС		В		ЮТ		С	
КР	1,2	1,6	1,2	1,6	1,2	1,6	1,2	1,6
Содержание серы, %	1,26	1,11	0,22	0,19	0,20	0,16	0,75	0,66
Коксуемость, %	15,1	16,4	15,6	17,2	12,8	13,2	25,2	27,0
Содержание УВ, % об: парафино-нафтеновых ароматических	22,4	18,3	28,2	30,1	32,1	28,4	15,5	14,3
	58,0	61,3	49,6	53,4	47,8	52,4	62,7	63,3

3.1.2 Материальный баланс процесса коксования

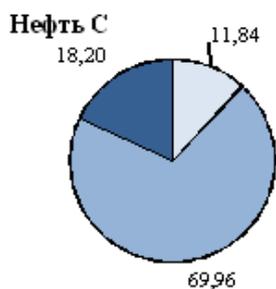
Усредненный материальный баланс параллельных серий проведенных процессов коксования на лабораторной и стендовой установках приведен в Приложении 1 и на рисунке 3.2.

Наибольший выход жидких продуктов наблюдается при коксовании гудронов ЮТ и ЗС, а наименьший – гудрона В и С. Максимальным выходом газообразных продуктов коксования сопровождается коксование гудрона, полученного из нефтей ЮТ и В. Наибольший выход нефтяного кокса наблюдается при коксовании тяжелых прямоугольных остатков нефти С, а затем – ЗС, В и ЮТ. Для экспериментов, проведенных в укрупненном объеме на стендовой установке, данные зависимости подтверждаются (Приложение А, таблица А.2).

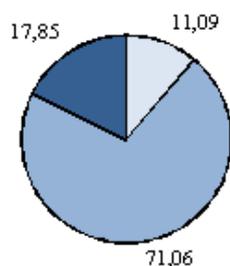
Увеличению доли нефтяного кокса в материальном балансе процесса коксования способствуют высокие значения содержания смол, асфальтенов и ароматических УВ, что подтверждается увеличением показателя коксуемости исходного сырья. Высокое содержание ПНУ как в гудроне, так и в исходной нефти, способствует повышению выхода газов коксования и дистиллятных фракций при проведении процесса коксования. Под действием высоких температур в процессе коксования насыщенные углеводороды (парафины) подвергаются термической деструкции с образованием насыщенных свободных радикалов, которые затем подвергаются конденсации с образованием олефинов и низкомолекулярных углеводородных компонентов газа и легких дистиллятных фракций. Напротив,

Выход продуктов коксования

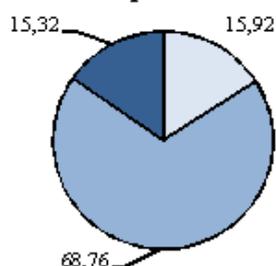
- Выход газа коксования, %
- Выход жидких продуктов коксования, %
- Выход кокса, %



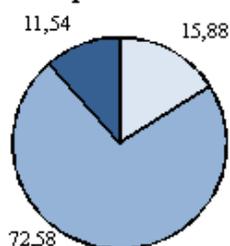
Нефть ЗС



Нефть В



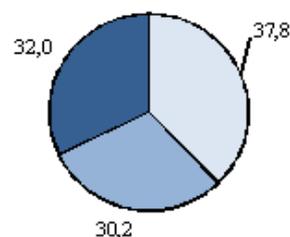
Нефть ЮТ



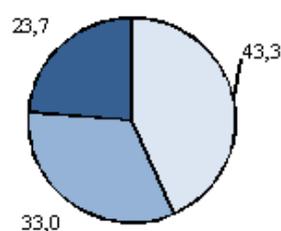
Групповой состав исходных нефтей

- Содержание парафинов, % об.
- Содержание нафтенов, % об.

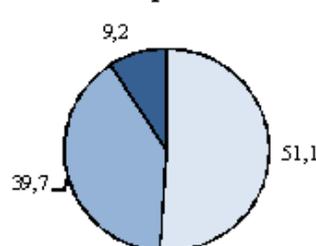
Нефть С



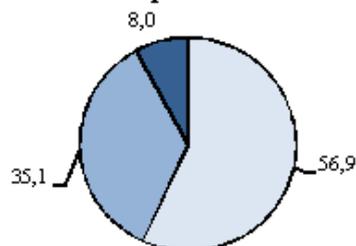
Нефть ЗС



Нефть В



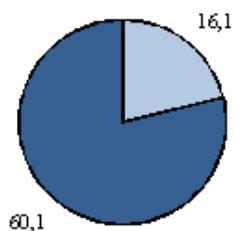
Нефть ЮТ



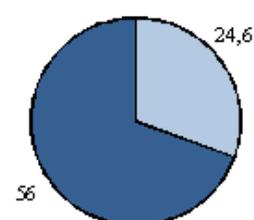
Групповой состав гудронов

- Содержание парафино-нафтенных углеводородов, % об.
- Содержание ароматических углеводородов, % об.

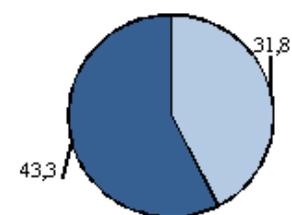
Гудрон С



Гудрон ЗС



Гудрон В



Гудрон ЮТ

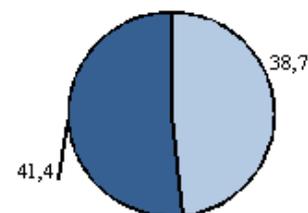


Рисунок 3.2 – Сопоставление данных о выходе продуктов коксования и составе исходного сырья.

высокомолекулярные соединения (смолы, асфальтены, полициклические ароматические соединения) склонны к реакциям уплотнения структуры с образованием преимущественно нефтяного кокса и непредельного газа. Прослеживается также взаимосвязь между содержанием парафинов и нафтен

исходных нефтях и полученных из них гудронов и выходом жидких продуктов коксования (Приложение А таблицы А.1, А.2): максимальный выход жидкой фазы продуктов коксования наблюдается для нефти, имеющей в своем составе наибольшее количество парафинов и нафтенов суммарно (ЮТ). Зависимость также подтверждается минимальных выходов жидких продуктов коксования гудрона сахалинской нефти, имеющей минимальное содержание парафинов и нафтенов в составе. Обратная зависимость также прослеживается (С).

Обращает на себя внимание также тот факт, что при коксовании гудрона нефти, содержащей в своем составе помимо парафино-нафтеновых ароматические УВ и асфальтены, выход жидких продуктов больше, чем в случае коксования сырья, богатого насыщенными углеводородами, но обедненного ароматикой (нефть В).

Результаты обработки данных материального баланса проведенных экспериментов представлены на рисунке 3.3. С увеличением температуры коксования возрастает выход жидких продуктов и газа, а выход нефтяного кокса снижется. Градиент увеличения данных показателей при температуре до 490-500 °С составляет в среднем около 1-3 %, при температуре более 500 °С скорость термической деструкции резко возрастает (рисунки 3.3а, 3.3б). Эта зависимость прослеживается и при анализе данных о выходе нефтяного кокса. При температурах коксования от 480 до 500 °С выход кокса стабилен, а при температуре выше 500 °С наблюдается его снижение (рисунок 3.3в). Это свидетельствует о том, что продукты термической деструкции парафиновых УВ сырья коксования в меньшей степени склонны вступать в реакции поликонденсации. С повышением температуры коксования образовавшиеся в реакционной массе низкомолекулярные соединения выводятся с дистиллятными фракциями и не образуют высокомолекулярных и ароматических соединений, являющихся предшественниками образования нефтяного кокса.

Зависимости влияния температуры на выход продуктов коксования справедливы для всех образцов исследуемых нефтей и не зависят от группового состава, что подтверждается аналогичностью характера кривых на рисунке 3.3.

При проведении процесса коксования нефти с высоким содержанием ПНУ влияние повышения температуры процесса более значительно сказывается на увеличении выхода жидких и газообразных продуктов и снижении количества получаемого нефтяного кокса.

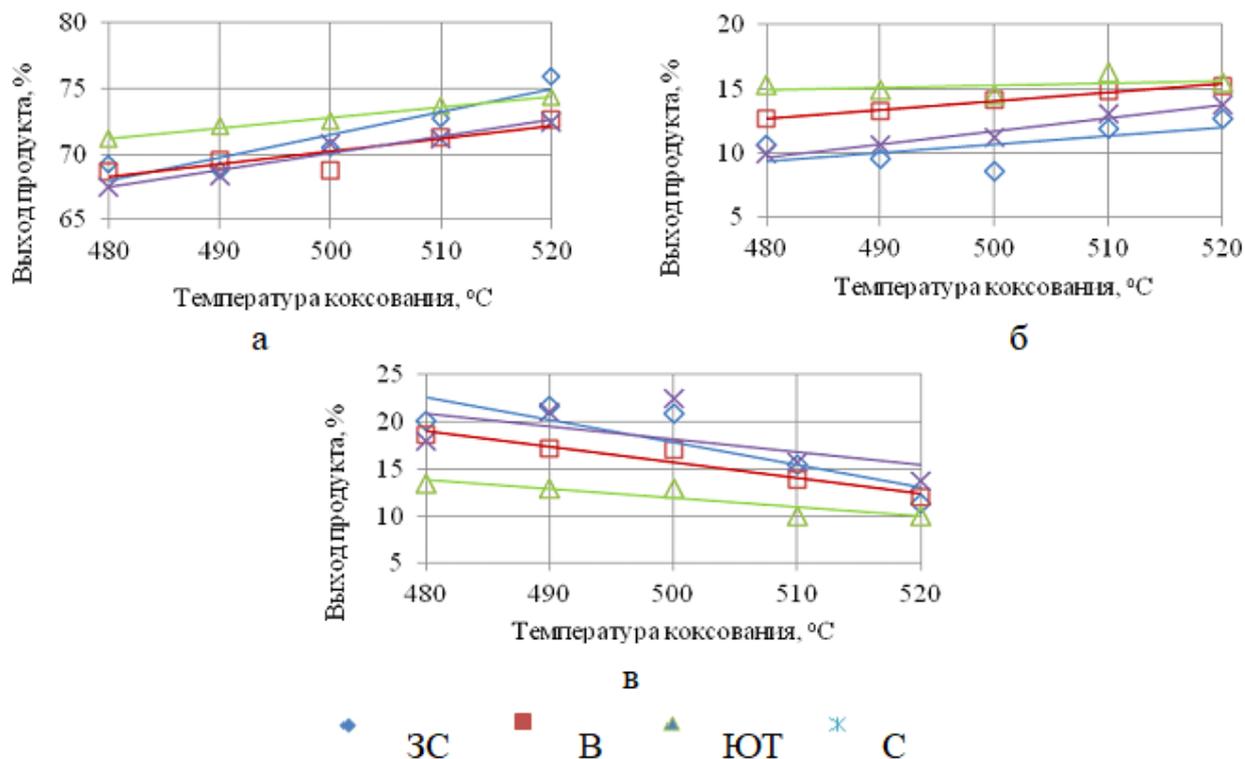


Рисунок 3.3 – Выход жидких (а), газообразных (б) продуктов коксования и нефтяного кокса (в) из тяжелых остатков исследуемых нефтей в серии экспериментов на лабораторной установке при давлении 101,3 кПа.

Повышение давления привело к устойчивому увеличению выхода газообразных продуктов и нефтяного кокса для всех исследуемых нефтей. Повышение давления способствует увеличению времени пребывания продуктов термической деструкции в зоне реакции, тем самым способствуя более эффективному использованию потенциала коксообразующих компонентов сырья. Так, наибольший выход кокса характерен для коксования гудрона, содержащего, как и исходная нефть, повышенное количество смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), являющихся предшественниками образования нефтяного кокса. Наименьшее увеличение выхода газообразных продуктов в процессе коксования

тяжелых остатков нефти, обедненной САВ, при увеличении давления (нефти ЮТ и ЗС), говорит о том, что увеличение продолжительности их пребывания в реакционной массе не будет способствовать более интенсивному протеканию реакций коксообразования при одновременном увеличении содержания низкомолекулярных продуктов термической деструкции, входящих в состав газа. Это явление можно объяснить тем, что с увеличением температуры интенсифицируются процессы эндотермической деструкции и термокрекинга углеводородов сырья, что приводит к образованию короткоцепных углеводородов С1-С5 различного строения. В ходе процесса образовавшиеся предельные углеводороды удаляются из зоны реакции, в то время как ненасыщенные соединения подвергаются гидрированию (о чем свидетельствует относительно низкое содержание водорода в газах коксования при преобладании газообразных алканов над алкенами) и конденсации, сопровождающейся удлинением углеводородных цепей.

В серии экспериментов на стендовой установке для западносибирской нефти увеличение выхода газов в абсолютном значении составило 5 % масс., для нефти В – 2,5 % масс., нефти ЮТ – 2,3 % масс., для С – 5,2 % масс.

Из анализа зависимостей, представленных на рисунке 3.4, можно сделать вывод, что выход дистиллятов коксования увеличивается с повышением температуры, что является следствием деструкции молекул сырья, и уменьшается при повышенном давлении. Следовательно, для получения наибольшего количества дистиллятов, целесообразно проводить процесс при атмосферном давлении и максимально возможной температуре для всех видов исследуемых нефтей.

3.1.3 Влияние свойств сырья на углеводородный состав газообразных продуктов коксования

Состав газообразных продуктов, как и их выход, зависит от характера сырья и технологии процесса коксования. Его изучение имеет большое значение, так как

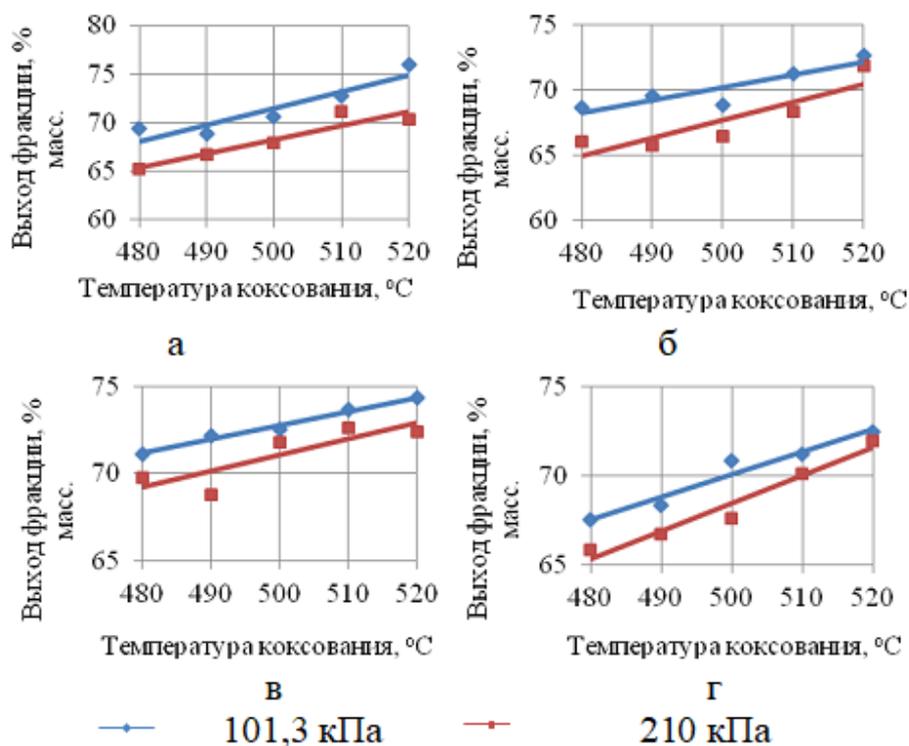


Рисунок 3.4 – Зависимость выхода жидких продуктов коксования от давления процесса: а – 3С, б – В, в – ЮТ, г – С.

состав газа наиболее полным образом отображает механизмы термодеструктивных процессов, протекающих в сырье при относительно невысокой температуре и в короткий отрезок времени после выхода установки коксования на режим.

Групповой углеводородный состав газов коксования и распределение насыщенных и ненасыщенных соединений в газах коксования прямогонных остатков нефтей с различными свойствами представлены на рисунке 3.5.

Установлено, что изменение типа сырья оказывает влияние на количественный выход газов коксования, при этом его углеводородный состав существенно не меняется. Тем не менее, максимальное суммарное содержание газообразных алканов содержится в продуктах коксования гудрона нефти В, а минимальное – в газах коксования гудрона С. Обратная зависимость наблюдается при оценке суммарной концентрации непредельных углеводородов. Эти зависимости можно объяснить тем, что нефть В и полученный из нее гудрон содержит большое, по сравнению с прочими образцами, количество парафиновых

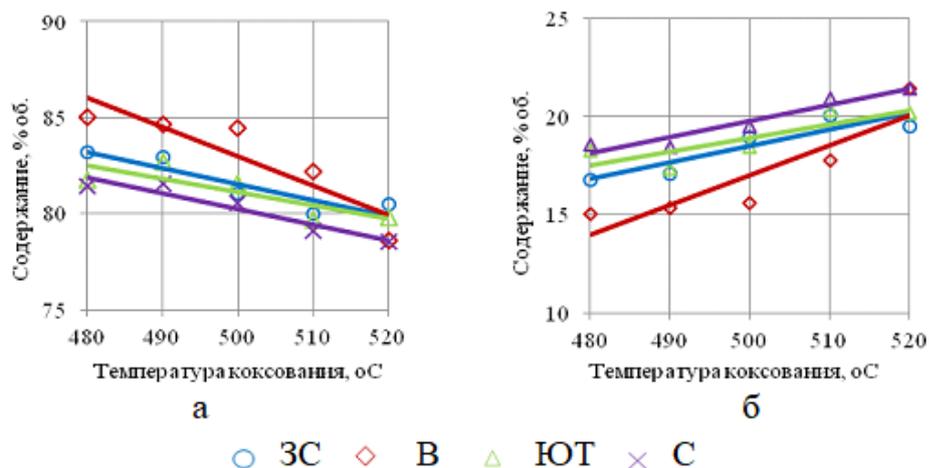


Рисунок 3.5 - Распределение насыщенных и ненасыщенных соединений в газах коксования при атмосферном давлении: а – суммарное содержание предельных УВ, б – суммарное содержание непредельных УВ.

и нафтеновых УВ, легко подвергающихся крекингу в условиях процесса коксования. При этом содержание коксообразующих компонентов в этой нефти, участвующих в реакциях конденсации и уплотнения, достаточно велико. Многие реакции коксообразования сопровождаются высвобождением водорода, которые расходуется на гидрирование газообразных продуктов термической деструкции, что приводит к повышению содержания алканов в газе коксования.

Для газов коксования тяжелых остатков нефти ЮТ наблюдается преобладание газообразных углеводородов С1-С3 при пониженном содержании газообразных изомеров С5, а для газов коксования, полученных при коксовании гудрона нефти С, наблюдается повышенное содержание газообразных пентанов и амиленов суммарно, а также пониженное содержание суммарно этана вместе с этеном. Такие результаты сопоставимы с данными о групповом углеводородном составе сырья коксования (таблица 3.2).

При этом установлено, что с увеличением длины цепочки от С1 до С3 количество соответствующих углеводородов возрастает, и снижается в гомологических рядах С4 - С5. При этом максимум распределения в газовой фазе приходится на С3 (пропан и пропилен) (рисунок 3.6).

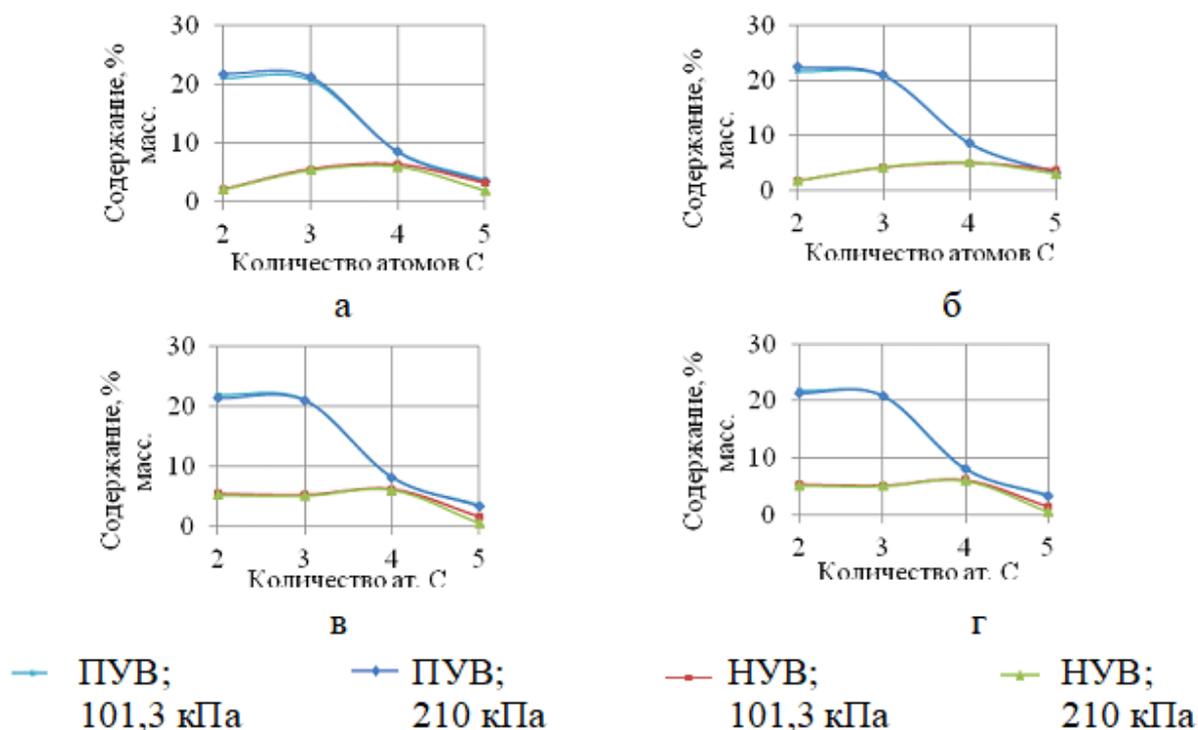


Рисунок 3.6 - Распределение групп углеводородов в газе коксования в зависимости от количества атомов в молекуле: а – ЗС, б – В, в – ЮТ, г – С.

В целом, суммарное содержание групп углеводородов в газах, кроме амиленов, остается на стабильном уровне при варьировании температуры эксперимента при коксовании тяжелых остатков всех исследуемых нефтей. Нестабильность вклада амиленов в состав газов коксования объясняется радикально-цепным механизмом процессов термодеструкции сырья. Образование амиленов обусловлено не только процессами крекинга и пиролиза компонентов сырья, но и конденсацией образующихся радикалов, при этом образующиеся амилены вторично подвергаются термической деструкции с образованием более простых углеводородов.

С увеличением давления процесса в газообразных продуктах коксования наблюдается снижение доли предельных углеводородов линейного строения и увеличение содержания алканов изо-строения. Данная зависимость представлена на рисунке 3.7 на примере изомеров бутана и пентана.

Указанную выше зависимость можно объяснить тем, что при увеличении температуры в процессе коксования углеводороды с большей молекулярной

массой в сырье подвергаются более глубокому термическому крекингу по радикальному механизму, что приводит к накоплению в реакционной среде радикалов преимущественно изо-строения за счет влияния эффекта гиперконъюгации, стабилизации свободного π -электрона посредством бокового перекрытия с электронами соседних σ -связей С-Н.

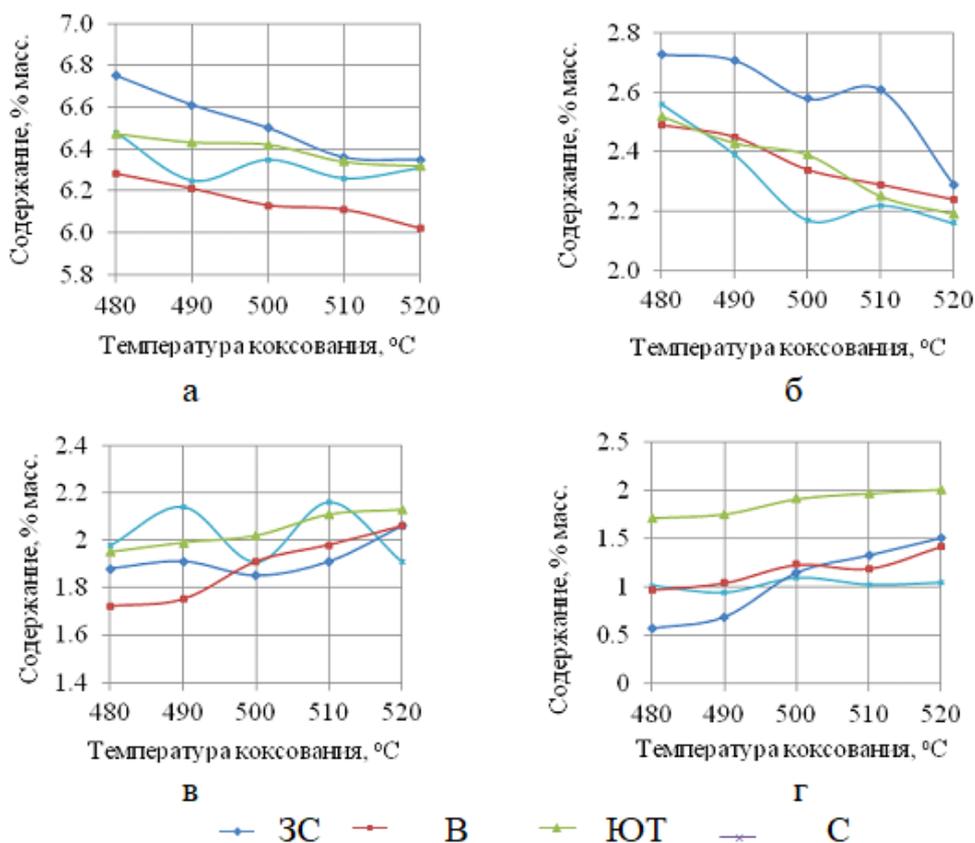


Рисунок 3.7 – Зависимость выхода групп углеводородов в газообразных продуктах коксования от температуры: а – н-бутан, б – н-пентан, в – и-бутан, г – и-пентаны в сумме.

Таким образом, суммарное количество газообразных предельных углеводородов С4-С5 насыщенного строения сохраняется постоянным за счет накопления разветвленных изомеров. Для предельных углеводородов С2-С3 образование изомеров углеродного скелета невозможно, в результате чего их доля в газообразных продуктах коксования снижается.

Введение рециркулята способствует некоторому увеличению выхода газообразных продуктов коксования, что отмечалось также в работах [50,97].

В связи с тем, что на предприятиях нефтепереработки малоценный с точки зрения дальнейшей переработки сухой углеводородный газ в основном предлагается выводить в топливную сеть. С целью минимизирования его выхода целесообразно проводить процесс коксования при атмосферном давлении, минимальной приемлемой температуре процесса и без рецикла вторичного сырья.

3.1.4 Влияние свойств сырья на качество нефтяного кокса

Объем производства и потребления нефтяных коксов в РФ непрерывно растет, однако в основном (80 %) это низкосортный топливный кокс, доля наиболее ценного электродного нефтяного кокса составляет около 20 %. При этом стоимость обоих сортов кокса ниже, чем стоимость котельного топлива.

Ограничивающими факторами для применения коксов УЗК в электродной промышленности являются такие показатели, как зольность (ухудшает сортность производимого металла), содержание серы (способствует коррозии токоподводящих штырей и газосборных кожухов), структура коксов, истинная плотность и содержание летучих веществ (определяет удельное электросопротивление и реакционную способность анодной массы).

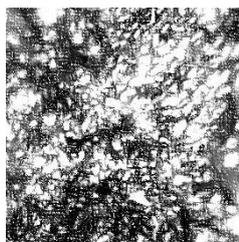
Образцы кокса, полученные из гудронов всех исследованных нефтей, соответствовали 1-2 по шкале определения микроструктуры по ГОСТ 26132, имели высокую пористость, диаметр пор составлял от 50 до 350 мкм, размер волокна от 2 до 8 мкм (рисунок 3.8).

ГОСТ 22898 регламентирует содержание серы в товарном прокаленном коксе на уровне не более 1-1,5 %, а зольность не более 0,6 и 0,8 % соответственно. Этим требованиям соответствуют образцы, полученные из гудрона В, ЮТ, С. Образец кокса из гудрона ЗС относится к категории сернистых. Тем не менее, вследствие дефицита на рынке, коксы такой категории находят потребителя.

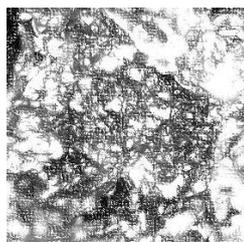
Средние значения зольности и содержания летучих веществ в коксах представлено в таблице 3.5



гудрон З



гудрон С



гудрон ЮТ



гудрон В

Рисунок 3.8 – Микроструктура коксов, полученных из различных гудронов (увеличение 100х (температура коксования 490 °С, давление 210 кПа, КР=1).

Таблица 3.5 – Показатели качества полученных образцов нефтяного кокса.

Показатель	Сырье, гудрон нефти				
	ГОСТ 22898	ЗС	В	ЮТ	С
Содержание летучих веществ, %	не более 9,0	4,3	5,3	6,1	3,6
Истинная плотность кокса, г/см ³	-	1,6	1,6	1,5	1,7
Зольность, %	не более 0,6	0,2	0,1	0,1	0,2
Содержание серы, %	не более 1,0	1,8	0,5	0,5	1,1

На содержание серы в коксе оказало положительное влияние рециркулята. Так, коксование при коэффициенте рециркуляции 1,2 позволило снизить содержание серы в сыром коксе гудрона ЗС на 18% (до 1,4% масс.).

Повышение давления коксования не повлияло на содержание летучих веществ в коксе для всех видов сырья. Содержание в коксе основных химических элементов и выход летучих веществ в первую очередь определяются глубиной протекания термохимических превращений, которые зависят от режима коксования – его конечной температурой, скоростью прогрева, длительностью процесса. Повышение температуры коксования приводит к некоторому росту зольности кокса.

Содержание летучих веществ, в проведенных экспериментах, находится на уровне 3,5–6,0% (в среднем 5 %) от массы кокса. Такое низкое содержание летучих веществ дает возможность получать более прочный кокс с повышенной

насыпной плотностью, что в свою очередь будет благоприятно влиять на общую прочность анодов для алюминиевой промышленности.

При низкой температуре коксования в виду повышенной прочности пластической массы, меньшей скорости выделения газов и паров в коксующейся массе образуются крупные пузыри, что вызывает образование кокса крупнопористой структуры, в котором возрастает содержание летучих из-за оставшейся непрококованной части загрузки.

При повышении температуры коксования количество пузырьков в момент затвердевания меньше, так как основные процессы распада молекул протекают до наступления пластического состояния, в результате кокс получается менее пористым и с меньшим выходом летучих. Упрочняется структура кокса за счет возрастания доли химических связей вследствие уменьшения числа нежестких Ван-дер-ваальсовых и водородных связей, энергия взаимодействия которых на один-два порядка ниже, чем у химических связей [36].

С другой стороны пониженное содержания летучих веществ ведет к повышению прочности коксового пирога в колонне коксования. Для более полного рассмотрения влияния массовой доли летучих веществ в коксе на его качественные характеристики, на следующих этапах работы планируется наработка достаточной массы кокса на полупромышленной установке коксования.

Содержание влаги в полученных образцах коксах не превышает 0,05%, что считается следовым количеством. Такое низкое значение объясняется тем, что в схеме технологического процесса коксования на лабораторной и стендовой установке коксования нет операции «тушения», охлаждения кокса водой, а так же не происходит его гидрозрезка водяной струей под давлением для выгрузки из реактора. Прослеживается зависимость по уменьшению массовой доли влаги с повышением температуры процесса коксования. Это связано, на наш взгляд, с уплотнением структуры кокса, уменьшением размера пор получаемого кокса, в которых может адсорбироваться и накапливаться влага, а также с уменьшением самого коксового пирога при уменьшении массы загружаемой пробы гудрона.

3.1.5 Влияние свойств сырья на фракционный состав жидких продуктов коксования

Результаты экспериментов по определению фракционного состава жидких продуктов коксования, полученных из различного сырья при варьировании условий эксперимента на лабораторной и стендовой установках представлены в Приложении 1.

Анализ экспериментальных данных по определению фракционного состава жидких продуктов коксования при атмосферном и повышенном давлении, полученных из тяжелых остатков исследуемых нефтей, показал, что наибольший выход бензиновой фракции наблюдается при разгонке вторичных дистиллятов коксования гудрона ЮТ, а наименьший – дистиллятов, полученных из гудрона С (рисунки 3.9-3.10). Максимальный выход легкого газойля определен в жидких продуктах коксования гудрона ЗС, а тяжелого газойля – С.

Высокий выход светлых фракций в жидких продуктах коксования, полученных из гудрона нефти ЮТ, является следствием ее облегченного углеводородного состава, наличия в гудроне значительного количества углеводородов, легко поддающихся термической деструкции, например легких нафтенов, а также низкого содержания асфальтенов и смол. При этом, сравнение свойств ЗС и В позволяет выявить следующую зависимость: содержание парафинов и нафтенов в нефти В и полученном из нее гудроне одно из наибольших среди всех образцов (90,8 % в нефти и 31,8 % в гудроне), однако суммарный выход светлых фракций из жидких продуктов ее коксования меньше, чем в случае использования гудрона западносибирской нефти (рисунки 3.9-3.10). При этом содержание парафиновых и нафтенных углеводородов в нефти ЗС составляет 76,3 %, а в гудроне – 24,6 %. Следовательно, выход светлых фракций зависит от количества содержащихся в гудроне УВ легко поддающихся термической деструкции, например парафино-нафтенных, и легкой ароматики, которая при температуре коксования удаляется из зоны реакции с паровой фазой. Так, жидкие продукты коксования, полученные из гудрона С, характеризуются

значительно меньшим выходом бензиновой фракции, чем прочие исследуемые дистилляты, при этом доля фракции тяжелого газойля для данной нефти максимальна. Такое распределение фракций свидетельствует о наибольшей концентрации коксообразующих компонентов в исходной нефти.

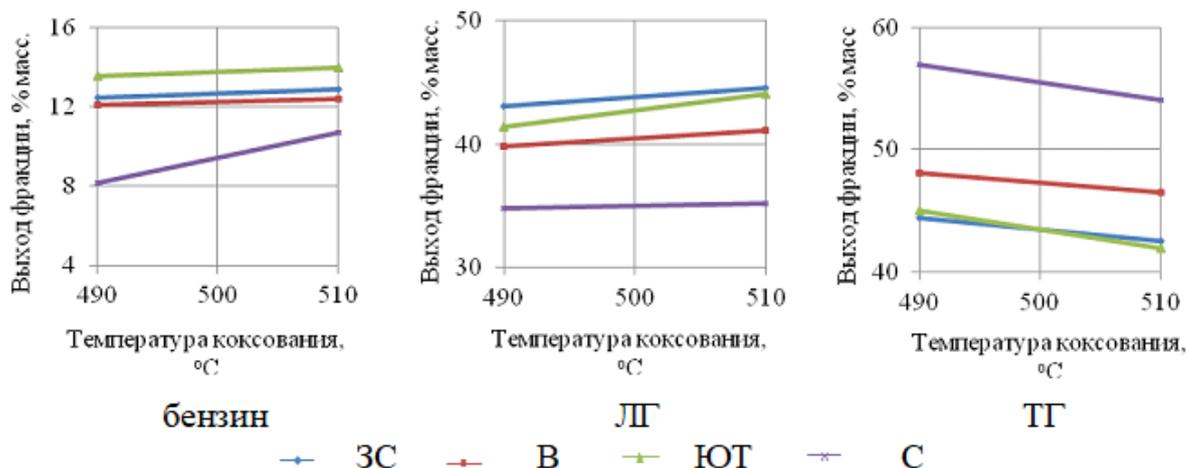


Рисунок 3.9 – Выход фракций жидких продуктов коксования при давлении 101,3 кПа на стендовой установке.

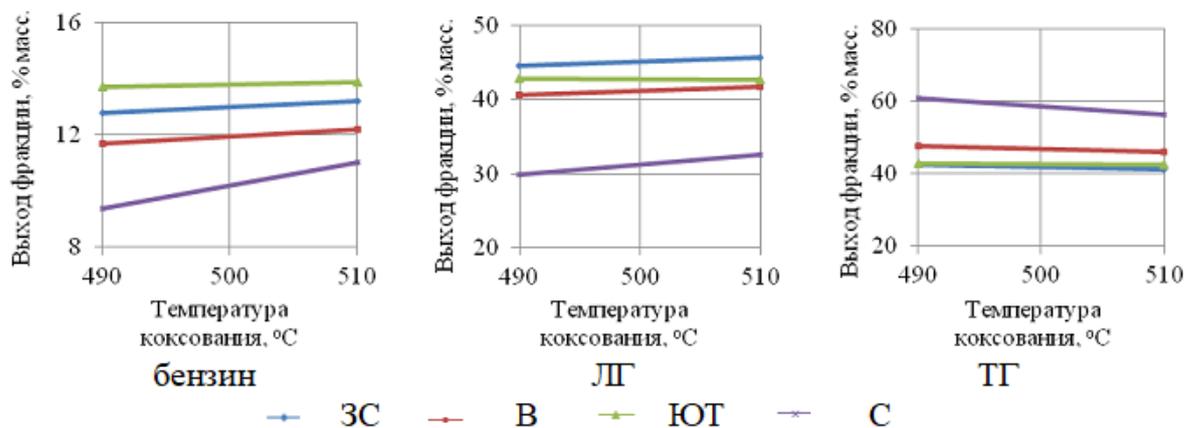


Рисунок 3.10 – Выход фракций жидких продуктов коксования при давлении 210 кПа на стендовой установке.

Увеличение температуры и давления в процессе коксования в общем случае приводит к увеличению выхода бензиновой фракции в жидких продуктах (н.к. – 180 °C) (рисунок 3.11) при одновременном снижении выхода фракции тяжелого газойля (350 °C – к.к.) (рисунок 3.12).

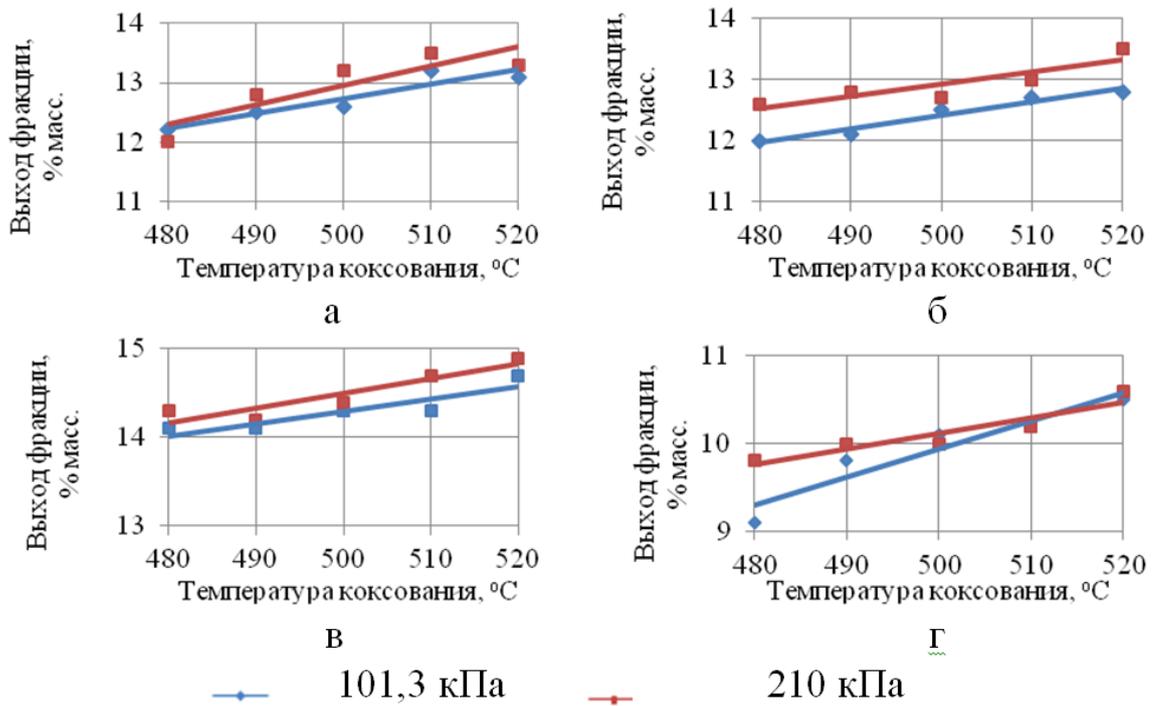


Рисунок 3.11 - Влияние давления процесса коксования на выход бензиновой фракции: а – ЗС, б – В, в – ЮТ, г – С.

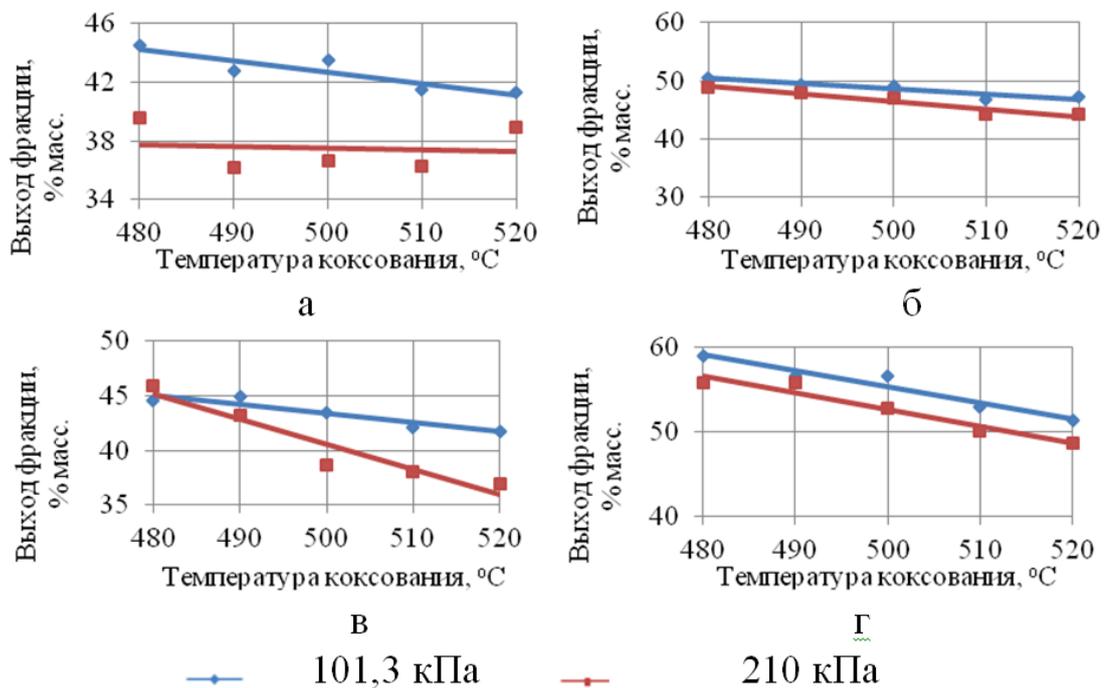


Рисунок 3.12 - Влияние давления процесса коксования на выход фракции тяжелого газойля: а – ЗС, б – В, в – ЮТ, г – С.

Причиной такого эффекта может являться ароматизация непредельных и летучих продуктов термодеструкции в зоне реакции, формирование полициклических конденсированных УВ и смолисто-асфальтеновых веществ,

значительная часть которых при повышенном давлении переходит в тяжелый газойль, а затем в нефтяной кокс.

Наиболее значительно увеличение содержания бензиновой фракции в жидких продуктах коксования отмечается для коксования гудронов В и ЮТ, содержащих наименьшее количество ароматических УВ и смол. Минимальное увеличение выхода бензиновой фракции при повышении давления от 101,3 кПа до 210 кПа наблюдается для продуктов переработки высокоароматизированной нефти С (~ 2%).

При повышенном давлении отмечается снижение выхода фракции тяжелого газойля в продуктах коксования всех образцов, наиболее значительно – для гудронов ЗС и ЮТ, в меньшей степени – гудронов В и С.

На наш взгляд, входящие в состав продукты термической деструкции тяжелых нефтяных остатков, богатых коксообразующими компонентами, задерживаясь в зоне реакции под действием повышенного давления, вступают в реакции конденсации и уплотнения структуры, и образуют нефтяной кокс. В то же время, углеводороды сырья коксования, полученного из нефти с облегченным углеводородным составом, подвергаясь термолизу, в большей степени переходят во вторичные дистилляты и не склонны вступать в реакции коксообразования. Данный вывод подтверждается тем фактом, что, при близких значениях выхода фракций гудрона, полученных из исследуемых нефтей, наблюдается значительное различие между показателями коксуемости: 13,2% для гудрона ЗС и 24,2% для гудрона С (таблица 3.1).

Анализ данных, полученных при стандартной перегонке дистиллятов коксования при атмосферном давлении, показывает, что с увеличением температуры процесса коксования наблюдается тенденция к росту температуры начала кипения фракций вторичных дистиллятов. Обнаруженная зависимость справедлива для серий экспериментов, проводимых как при атмосферном, так и повышенном давлении (рисунок 3.13) для всех образцов исследуемых нефтей.

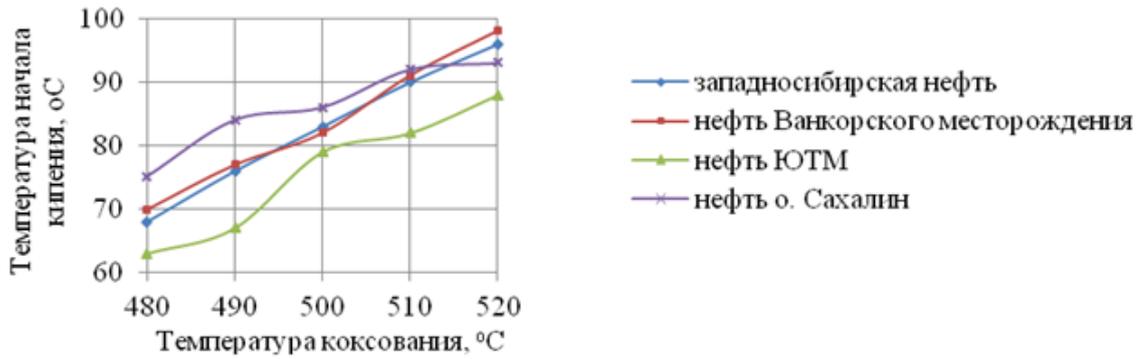


Рисунок 3.13 - Зависимость температуры начала кипения вторичных дистиллятов коксования гудрона от температуры процесса.

Введение рециркулянта положительно сказалось на выходе бензиновой фракции (в среднем на 0,5 – 1 % масс.) и фракции тяжелого газойля коксования (на 2 – 4 % масс.) (рисунок 3.14-3.15), полученных при переработке остатков всех исследуемых образцов нефтей. При этом выход нефтяного кокса также увеличился.

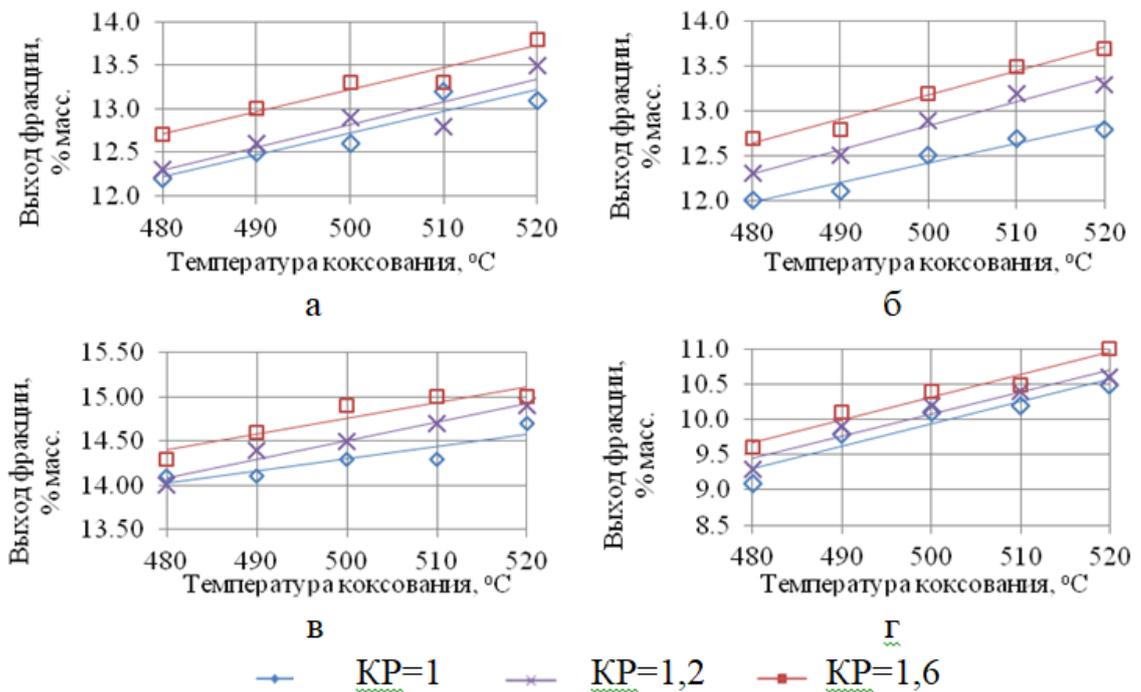


Рисунок 3.14 - Зависимость выхода бензиновой фракции жидких продуктов коксования гудронов от величины коэффициента рециркуляции: а – ЗС, б – В, в – ЮТ, г – С.

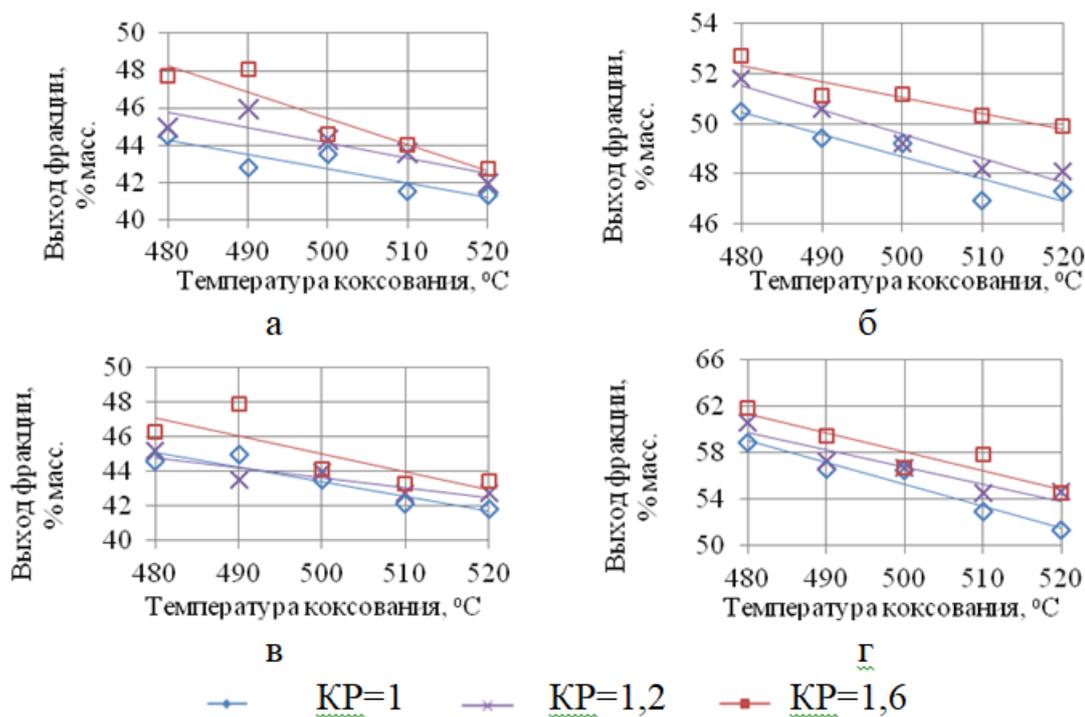


Рисунок 3.15 - Зависимость выхода фракции тяжелого газойля коксования гудронов от величины коэффициента рециркуляции: а – ЗС, б – В, в – ЮТ, г – С.

Наиболее значительно добавка вторичного сырья к первичному при коксовании влияет в тех случаях, когда исходное прямоугольное сырье было изначально обеднено веществами-предшественниками коксообразования. Так для гудрона С, коксуемость которого значительно выше, чем у прочих образцов, наблюдается наименьший прирост количества бензина и тяжелого газойля коксования.

3.1.6 Влияние свойств сырья на углеводородный состав светлых фракций жидких продуктов коксования

Узкие фракции жидких продуктов коксования представляют собой сложные смеси органических соединений. При этом для технологических целей достаточно знать суммарное содержание углеводородов по классам.

В составе каждого из исследуемых образцов бензинов коксования было идентифицировано около 550 углеводородных компонентов. Расчетные значения октановых чисел образцов бензина составило от 60 до 66 ед., средний

молекулярный вес – от 110 до 140 а.е.м., соотношение Н/С около 1,9. Сводные данные по групповому углеводородного составу бензинов коксования представлены в Приложении 1.

На основании полученных экспериментальных данных была произведена оценка распределения массового содержания индивидуальных углеводородов по группам в зависимости от количества атомов углерода (рисунок 3.16).

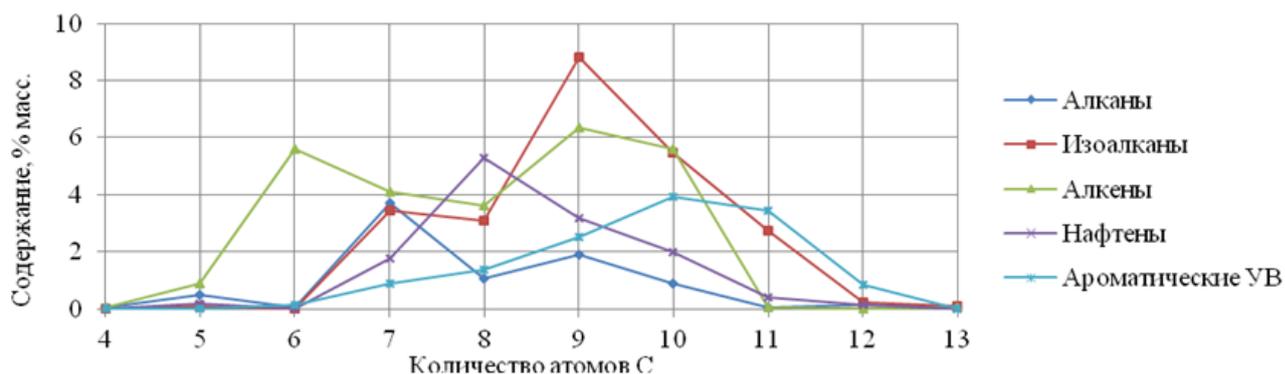


Рисунок 3.16 – Пример распределения индивидуальных углеводородов по группам в зависимости от количества атомов углерода (сырье – гудрон ЗС, температура коксования 500 °С, давление 101,3 кПа).

Как видно из рисунка 3.16, в бензинах коксования максимум содержания алканов нормального строения приходится на углеводороды от гептана до нонана, нафтеновых УВ – на циклопентан и циклогексан с одним или двумя метильными и этильными заместителями, изо-алканов – на изомеры нонана, причем максимум содержания приходится на моно- и ди- замещенные – метил-, диметил- и метилэтилпроизводные. Три- и тетраметил- производные алканов и незамещенные нафтены С5 и С6 представлены в бензинах коксования незначительно. Максимум содержания ароматических углеводородов приходится на гомологи бензола с двумя или тремя заместителями от С1 до С3 в различном положении. Олефиновые углеводороды достаточно широко представлены в бензинах коксования углеводородами от замещенных бутенов до децена нормального строения.

Высокое содержание серы, азота и олефиновых УВ в дистиллятах коксования, а также их низкое октановое число ограничивают использование дистиллятов для производства товарных моторных топлив без дополнительного облагораживания. Зачастую бензины коксования, полученные на российских НПЗ, вовлекают в производство сырья пиролиза либо реализуют как товар с низкими эксплуатационными характеристиками. Высокое содержание ненасыщенных соединений отрицательным образом сказывается на окислительной стабильности легких фракций жидких продуктов коксования. Олефины являются причиной склонности бензина к образованию смол при хранении, нагарообразованию, коррозии и износу двигателя в условиях эксплуатации.

Анализ данных хроматографического определения группового углеводородного состава бензиновых фракций, полученных из всех исследуемых нефтей, показал, что при коксовании при низких температурах в бензиновой фракции над изо-парафинами преобладают предельные углеводороды нормального строения, в то время как с повышением температуры возрастает содержание изо-компонентов (рисунок 3.17).

Углеводородный состав бензиновой фракции продуктов коксования во многом зависит не только от технологических параметров процесса, но и от свойств исходного сырья. Из данных, представленных на рисунке 3.17, видно, что наибольшее количество парафиновых углеводородов нормального и изо-строения содержится в продукте коксования остатков нефти ЮТ. Напротив, доля полициклических соединений и ароматики в данной бензиновой фракции наименьшая. Это можно связать с тем, что нефть ЮТ и полученный из нее гудрон изначально имеет облегченный углеводородный состав, преобладание в составе парафиновых и нафтеновых углеводородов, о чем также свидетельствуют низкие значения коксуемости и плотности (таблица 3.2).

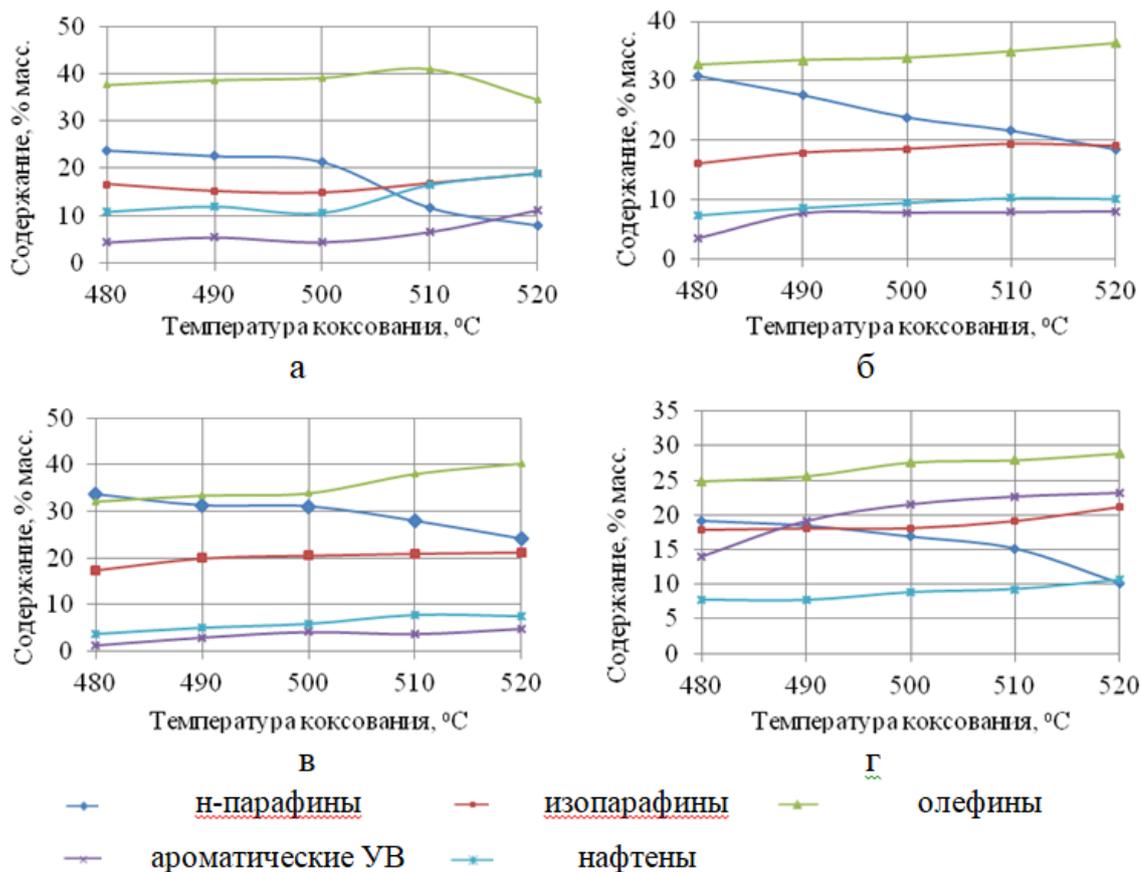


Рисунок 3.17 – Групповой состав бензиновой фракции жидких продуктов коксования, полученных из тяжелых нефтяных остатков различных нефтей (P=101,3 кПа): а – ЗС, б – В, в – ЮТ, г – С.

Бензин коксования, полученный из гудрона нефти С - высоко ароматизированной, обедненной парафиновыми и нафтеновыми углеводородами, и богатой предшественниками коксообразования, - характеризуется повышенным содержанием нафтенов и ароматических соединений, а также парафинов изо-строения, на что указывают высокие значения плотности нефти и высокий выход фракции гудрона (таблица 3.2). Нефть С характеризуется также наибольшим значением массовой доли твердых парафинов, молекулы которых, под воздействием высоких температур могли подвергаться крекингу с последующей изомеризацией, циклизацией и пр.

Бензиновые фракции жидких продуктов коксования гудрона нефти В, в сравнении с аналогичной фракцией продуктов коксования, полученных на основе гудрона нефти ЗС, характеризуются меньшим содержанием олефинов, и более

высоким содержанием парафинов нормального строения и ароматических УВ. Нефть В, как и полученный из нее гудрон, изначально характеризуется высоким содержанием нафтенов и парафинов, и низким содержанием ароматики. Полициклические нафтеновые УВ сырья склонны вступать в реакции конденсации, в том числе с молекулами, содержащими ароматические ядра. Высвобождающийся при этом водород гидрирует продукты термической деструкции и ненасыщенные связи, вследствие чего содержание олефинов в бензине снижается, а доля парафиновых УВ растет.

Непредельные углеводороды, являясь химически нестабильными, при высоких температурах испытывают разнообразные изменения. Алкены взаимодействуют друг с другом, образуя полимеры, которые в дальнейшем превращаются в смолы, асфальтены и карбоиды, распадаются на более мелкие молекулы, а те, в свою очередь, вступают в реакции распада или соединения (конденсации и полимеризации). Следствием этого является незначительный рост содержания нафтенов и ароматики в бензине коксования с увеличением температуры. Несмотря на это, количество олефинов в бензиновой фракции увеличивается, что говорит о преобладании реакций крекинга над реакциями конденсации и уплотнения для углеводородов C₆ – C₁₅.

Наибольшая доля в составе бензинов коксования приходится на суммарно предельные углеводороды линейного и изо-строения (в среднем 46,5 %) и олефины (от 20 до 40 %). Данная зависимость справедлива и для экспериментов, проведенных при повышенном давлении.

При выполнении экспериментальных исследований выявлено, что повышение давления коксования приводит к увеличению доли предельных углеводородов изо-строения, алкенов и ароматических углеводородов при некотором снижении количества алканов нормального строения (рисунок 3.18-3.22). Это отмечалось ранее при оценке влияния температуры процесса на углеводородный состав продуктов [121,122].

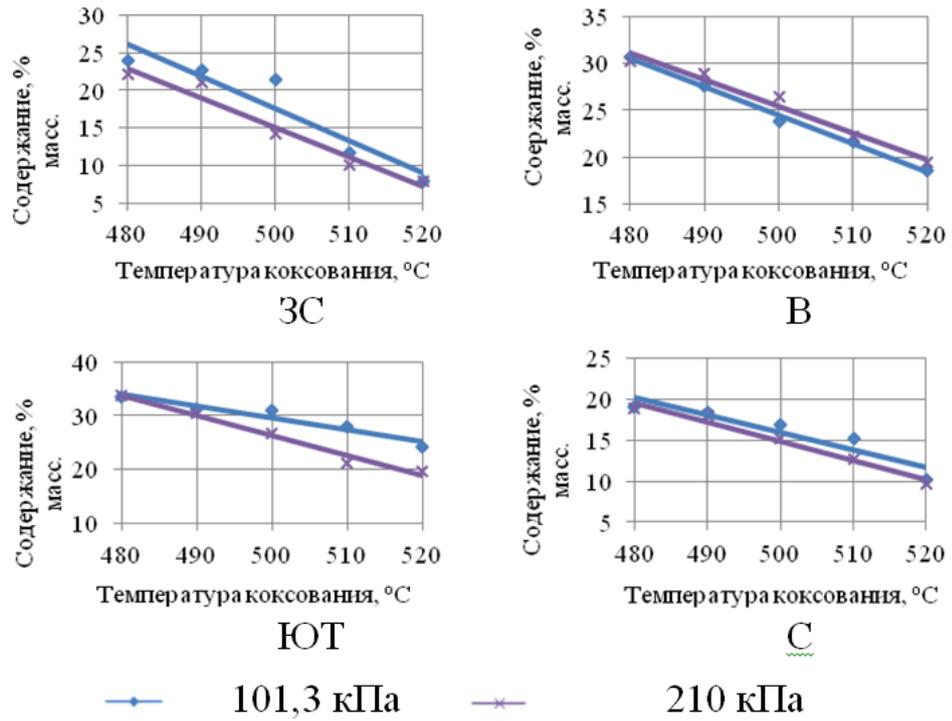


Рисунок 3.18 – Содержание n-парафинов в бензинах коксования.

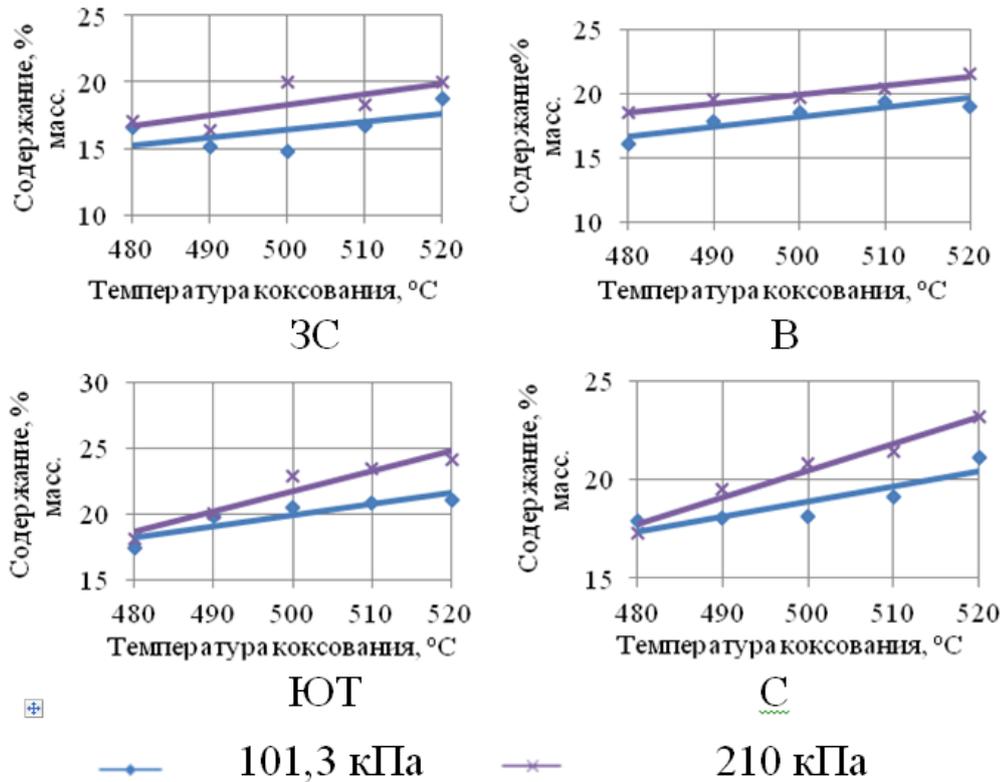


Рисунок 3.19 – Содержание i-парафинов в бензинах коксования.

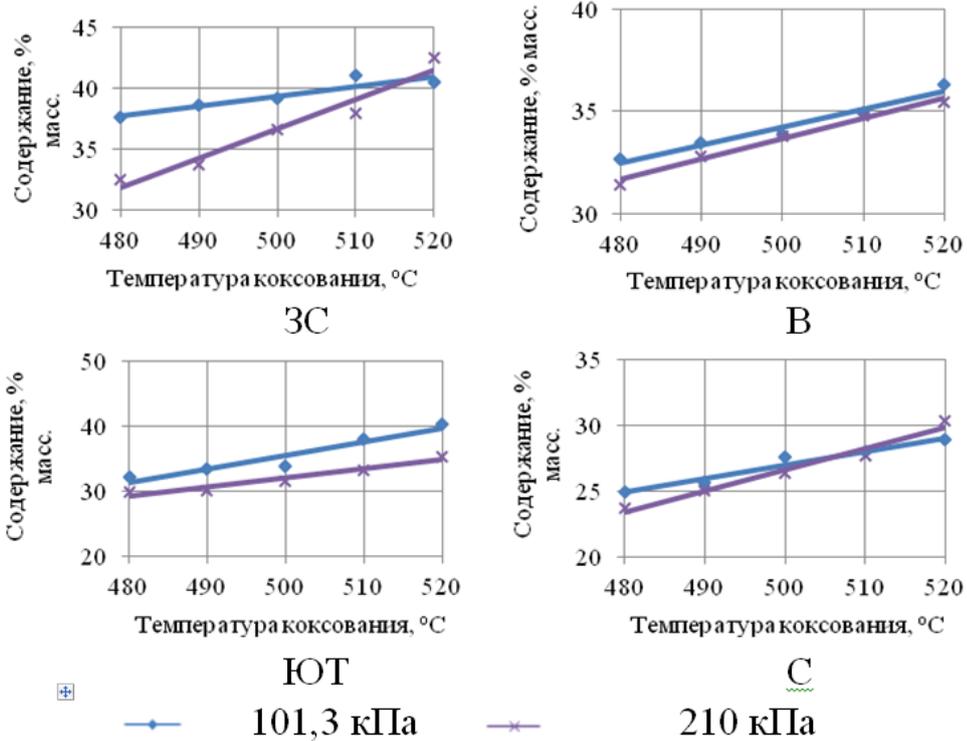


Рисунок 3.20 – Содержание алкенов в бензинах коксования.

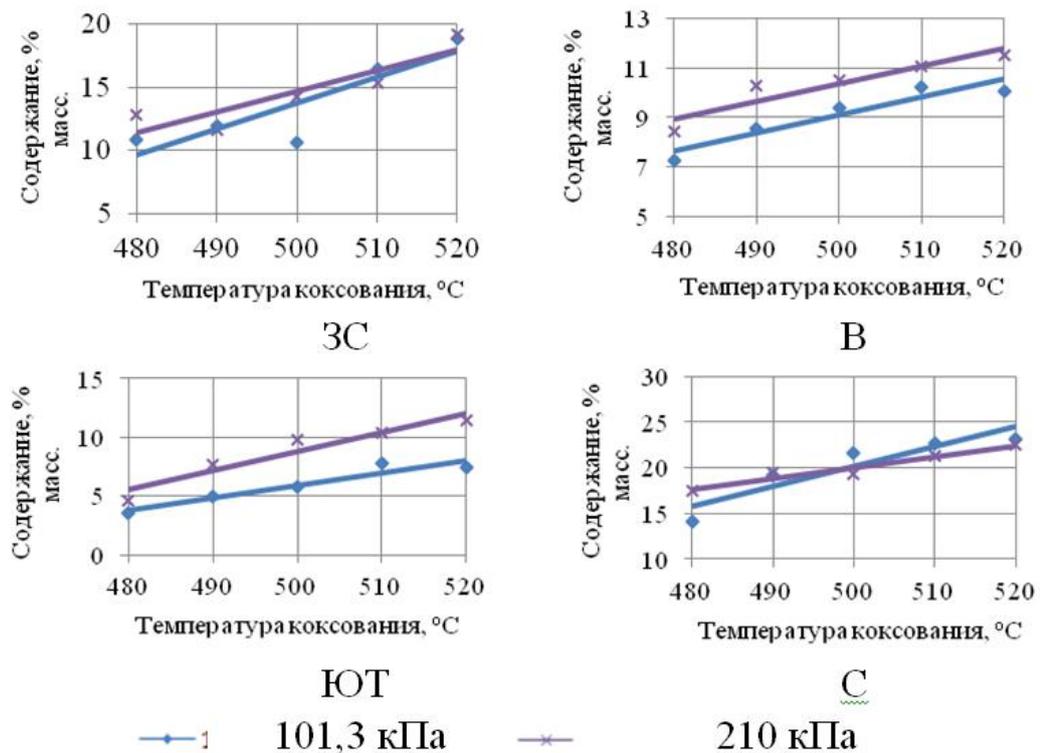


Рисунок 3.21 – Содержание нафтендов в бензинах коксования.

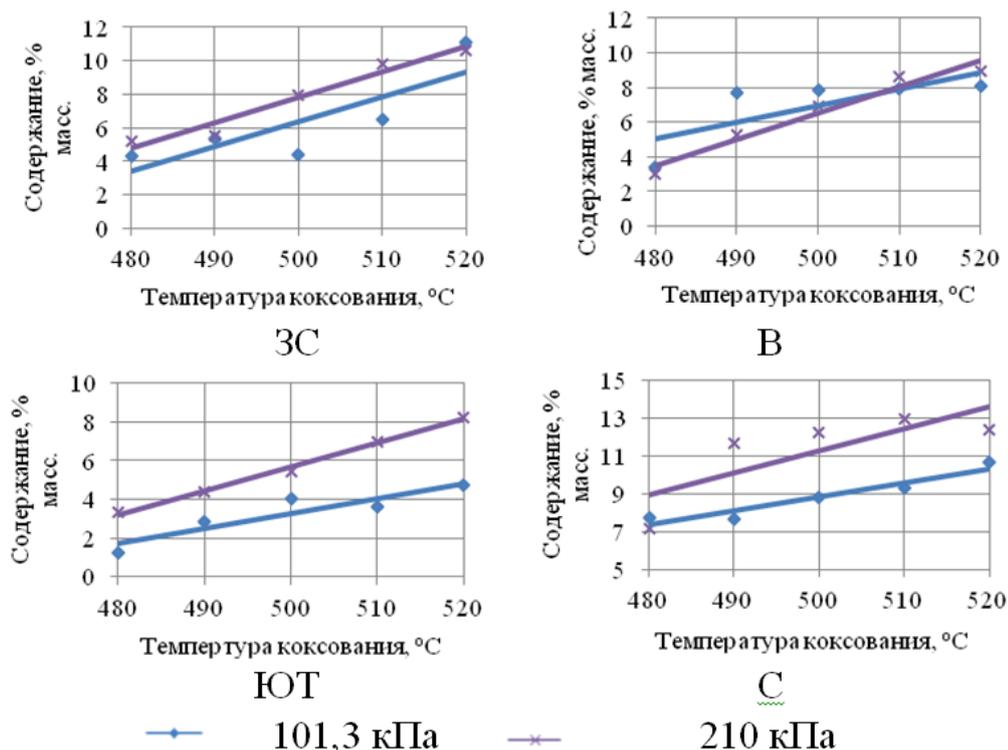


Рисунок 3.22– Содержание ароматических углеводородов в бензинах коксования.

При анализе углеводородного состава бензинов коксования, полученных при варьировании коэффициента рециркуляции, отмечается снижение доли предельных углеводородов и олефинов и увеличение содержания нафтенов и ароматических углеводородов в бензинах коксования. Однако указанные зависимости имеют невыраженный характер.

Взаимосвязь между углеводородным составом фракции легкого газойля коксования и свойствами исходного сырья демонстрируют зависимости, представленные на рисунках 3.23 и 3.24

Как следует из представленных зависимостей, наибольшее количество предельных УВ характерно для легкого газойля, полученного из гудрона нефтей, содержащих небольшие количества асфальтенов и смол, при повышенном содержании парафинов (нефти ЮТ и ЗС). Легкий газойль коксования гудрона нефтей с высокой плотностью, высоким содержанием ароматических УВ либо богатых смолисто-асфальтеновыми веществами в большей степени содержит углеводородные компоненты с ненасыщенными связями. Суммарное содержание

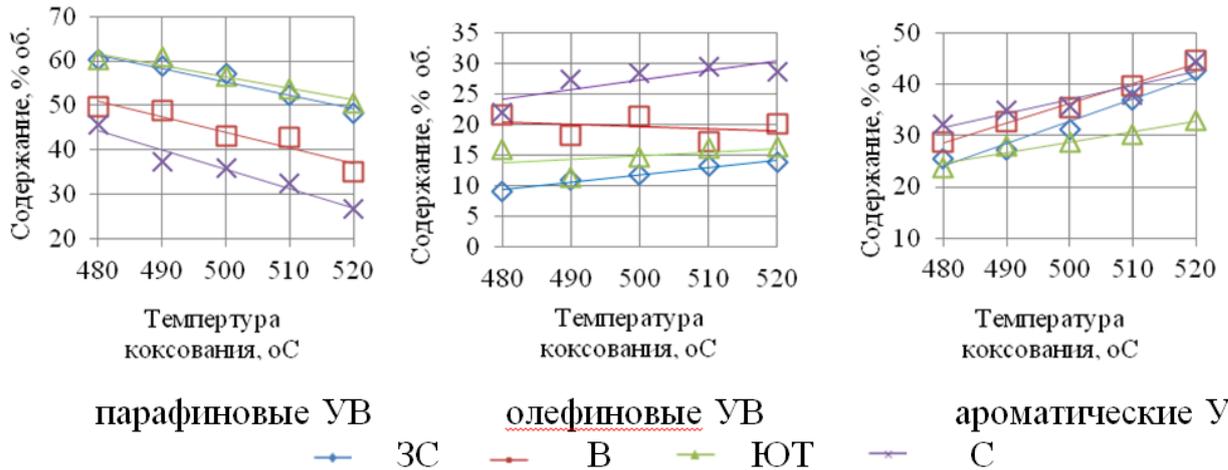


Рисунок 3.23- Групповой углеводородный состав легкого газойля коксования на лабораторной установке.

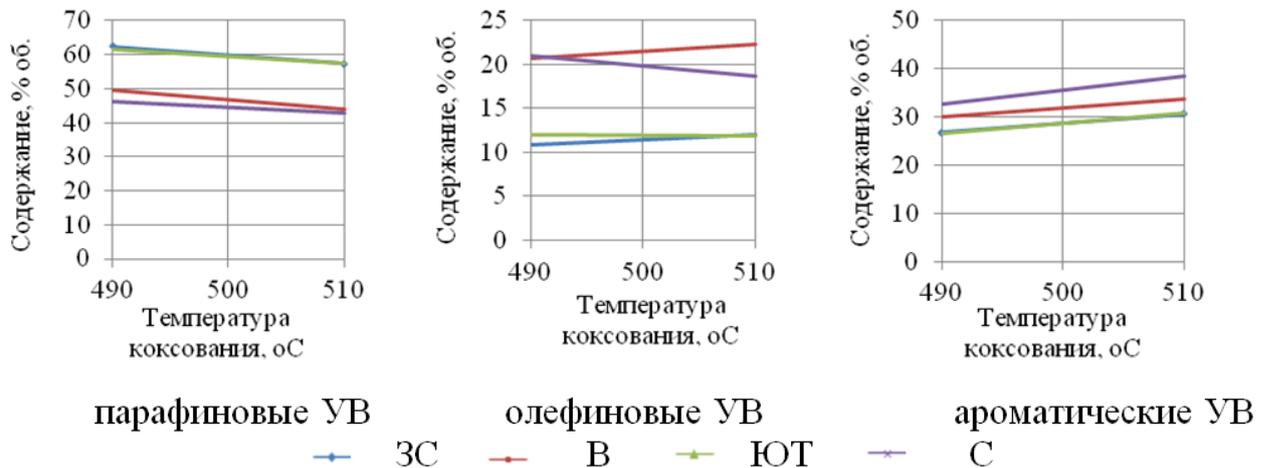


Рисунок 3.24 - Групповой углеводородный состав легкого газойля коксования на стендовой установке.

углеводородов, имеющих в структуре молекулы ароматические ядра, примерно равно для всех исследованных образцов.

Анализ данных показал, что во фракции легкого газойля коксования (180-350 °C) гудронов нефти с различными свойствами концентрация насыщенных углеводородов с увеличением температуры процесса коксования снижается, но увеличивается выход ароматических углеводородов и содержание олефинов (рисунки 3.23-3.24). На наш взгляд, ароматические углеводороды в условиях высоких температур наиболее устойчивы. Для них характерны реакции

конденсации и уплотнения. При этом молекулы соединяются друг с другом или с молекулами непредельных углеводородов в более крупные. Наличие моно-, ди- и три+ - ароматических углеводородов характерно для средних нефтяных дистиллятов.

Значительная часть насыщенных углеводородов, содержащихся во фракции легкого газойля коксования, представлена замещенными нафтенами, в том числе углеводородами – предшественниками образования первичных смол. Так как углы связи C-C-C в таких соединениях отличен от наиболее характерного для углеродных цепей, а стерический фактор (наличие заместителей, количество атомов углерода в цикле, конденсированное строение) может затруднять образование пространственно стабилизированных конформаций, то под воздействием температуры происходит разрыв связей C-C по радикальному механизму, сопровождающийся внутримолекулярной изомеризацией и образованием непредельных углеводородов.

Ароматические углеводороды с низкой молекулярной массой, входящие в состав бензиновой фракции, характеризуются высокой термической стабильностью, о чем свидетельствует увеличение их концентрации с ростом температуры процесса коксования. При этом повышение температуры нагрева сырья приводит к усилению реакций крекинга углеводородов и коксообразования. При температурах выше 500 °С непредельные УВ подвергаются реакциям циклизации, образуя полициклические нафтены, что также отмечалось в работах [119,120].

Повышение давления при моделировании процесса коксования на лабораторной и стендовой установках также способствует накоплению во фракции легкого газойля ароматических соединений и снижению доли олефинов (рисунки 3.25-3.28). На содержание предельных углеводородов во фракции легкого газойля повышение давления коксования влияния практически не оказывает [122,123].

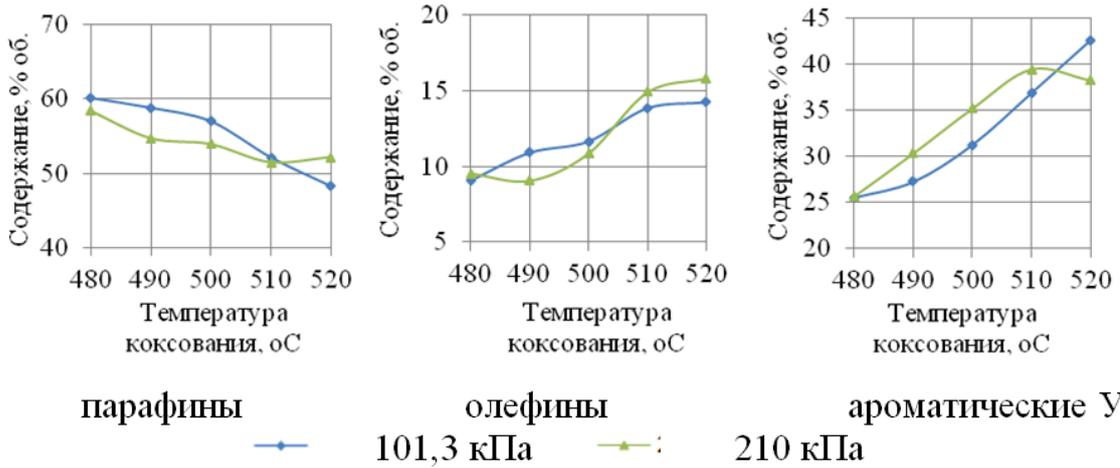


Рисунок 3.25 – Зависимость содержания групп углеводородов в легком газойле коксования гудрона 3С от давления.

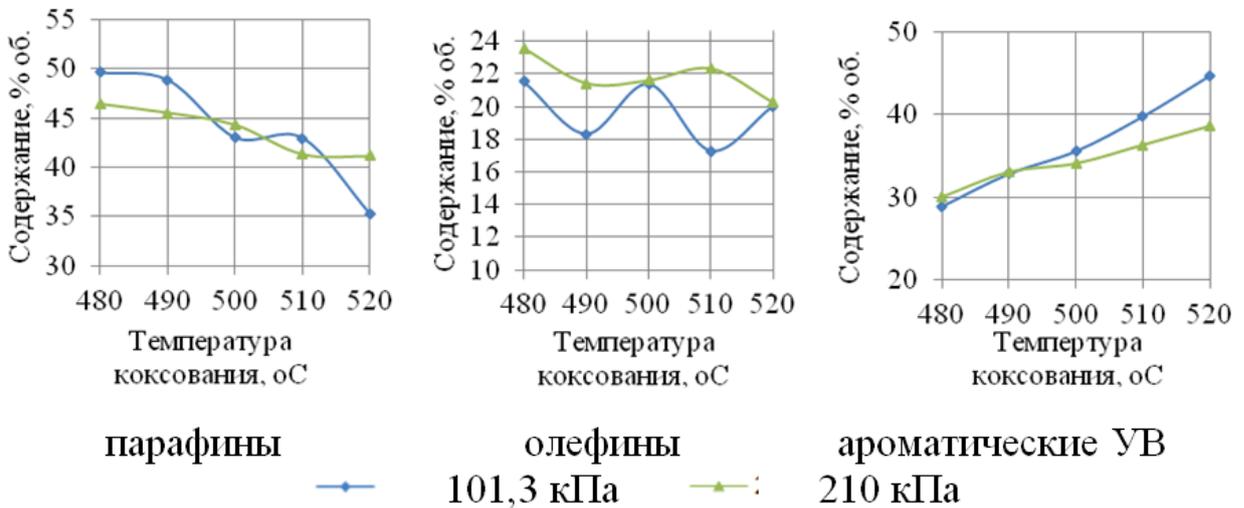


Рисунок 3.26 - – Зависимость содержания групп углеводородов в легком газойле коксования гудрона В от давления.

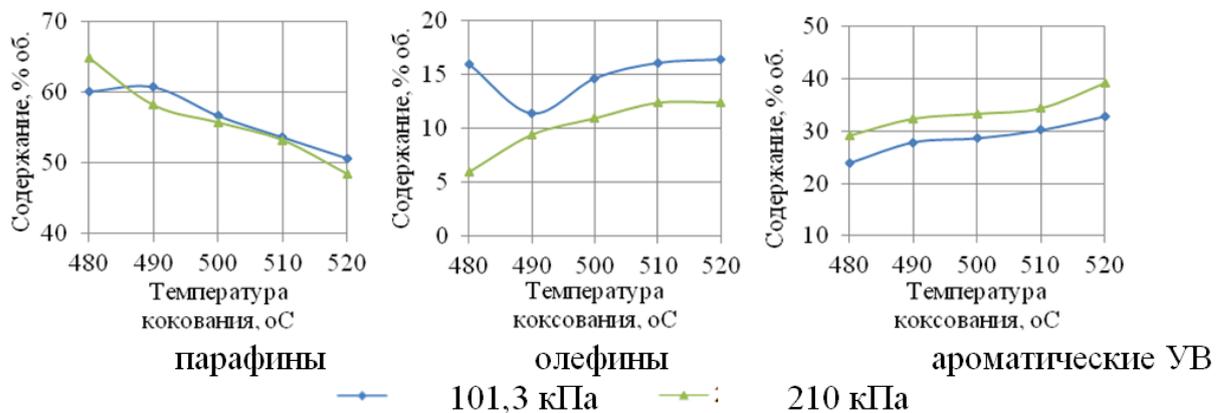


Рисунок 3.27 - Зависимость содержания групп углеводородов в легком газойле коксования гудрона ЮТ от давления

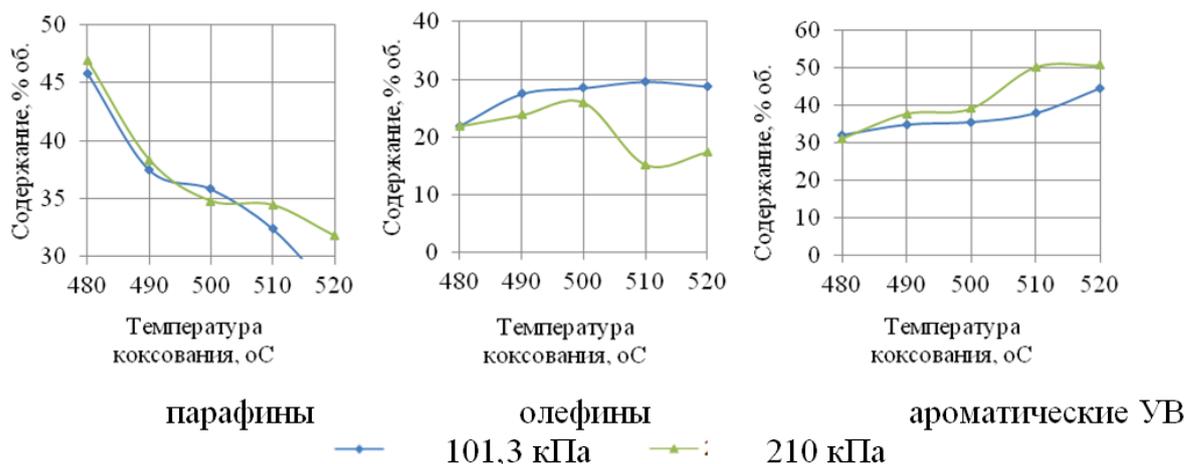


Рисунок 3.28 - Зависимость содержания групп углеводородов в легком газойле коксования гудрона С от давления.

Установлено, что увеличение коэффициента рециркуляции способствовало незначительному увеличению содержания во фракциях легкого газойля коксования ароматических углеводородов, и снижению парафинов (рисунок 3.29). Зависимость характерна для всех исследуемых нефтей.

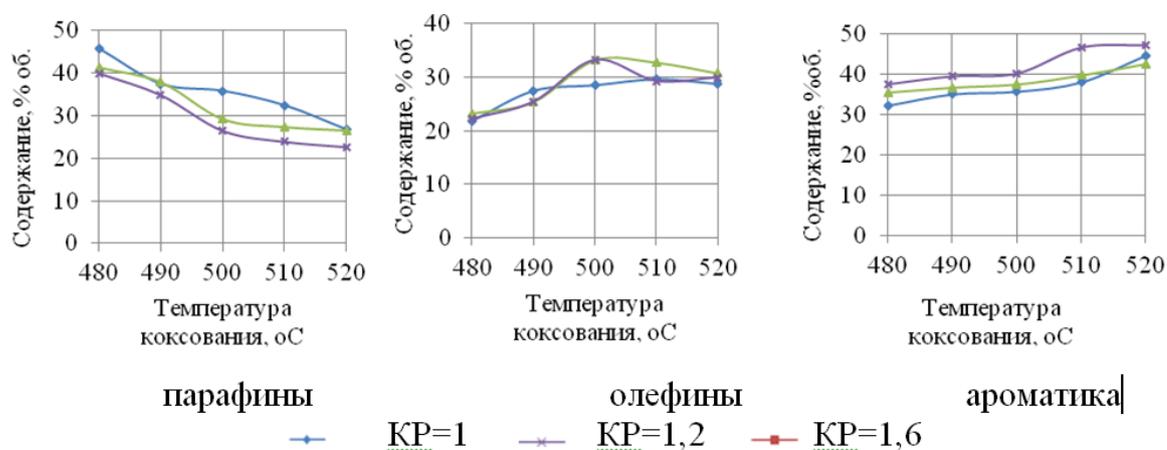


Рисунок 3.29 – Влияние коэффициента рециркуляции на групповой углеводородный состав легкого газойля коксования на примере гудрона С.

Таким образом, полученные закономерности позволяют определить технологию облагораживания и дальнейшей переработки продуктов коксования прямогонных тяжелых остатков в зависимости от свойств перерабатываемых нефтей и содержания в них отдельных групп углеводородов, а также определить оптимальные технологические параметры процесса коксования с целью

получения максимального выхода целевых фракций с заданными характеристиками.

3.1.7 Влияние свойств сырья на содержание серы во фракциях жидких продуктов коксования

Из анализа экспериментальных данных следует, что наибольшая часть органической серы, содержащейся в сырье коксования, переходит во фракцию тяжелого газойля. Для исследуемых нефтей указанная зависимость различна. Так, для тяжелого газойля коксования, полученного из гудрона нефти С переход серы из сырья во фракцию составляет 26 % масс., для ЗС - 41,5 % масс., для В – 56 % масс., ЮТ – до 68 % масс.

Такое распределение органической серы находится в зависимости от содержания парафинов в исходном сырье. В литературных источниках [92,114,115], показано, что чем более парафинистым является сырье, тем большая часть органической серы переходит в нефтяной кокс и тяжелые фракции. Коксообразование в среде первичного сырья, содержащего большее количество парафиновых углеводородов и нативные асфальтены, происходит быстрее, чем в случае сырья вторичного происхождения, вследствие чего процесс диффузии соединений серы за пределы «коксового пирога» затрудняется, полное восстановление серы до сероводорода идет менее интенсивно, что приводит к ее накоплению в тяжелом газойле и коксе.

В работах [94,96-100] рассматривается взаимосвязь углеводородного состава нефтяного сырья на распределение серы между продуктами коксования. Указывается, что из ароматизованных гудронов получено максимальное количество кокса (22-25%) и газа (10-11%). Выход кокса из алифатических гудронов значительно ниже: 15-18 %, газа - 7-6 %. Количество серы сырья, переходящее в кокс, газ и дистиллят для каждой группы остатков колеблется в широких пределах, но связано с углеводородным составом гудрона. При коксовании гудронов с повышенным содержанием ароматических углеводородов

в газ переходит большее количество серы из сырья, чем для парафинистого гудрона, что связано с более глубокой термической деструкцией молекул серосодержащих соединений, сопровождающей процесс коксообразования.

Определение массовой доли общей серы в жидких продуктах коксования, полученных из прямогонных остатков исследуемых нефтей, и их фракциях, показало явную зависимость количества серы в продуктах коксования от ее содержания в исходном нефтяном сырье. Наибольшим содержанием серы характеризуются продукты переработки западносибирской нефти, а наименьшим – нефти Ванкорского месторождения (рисунок 3.30).

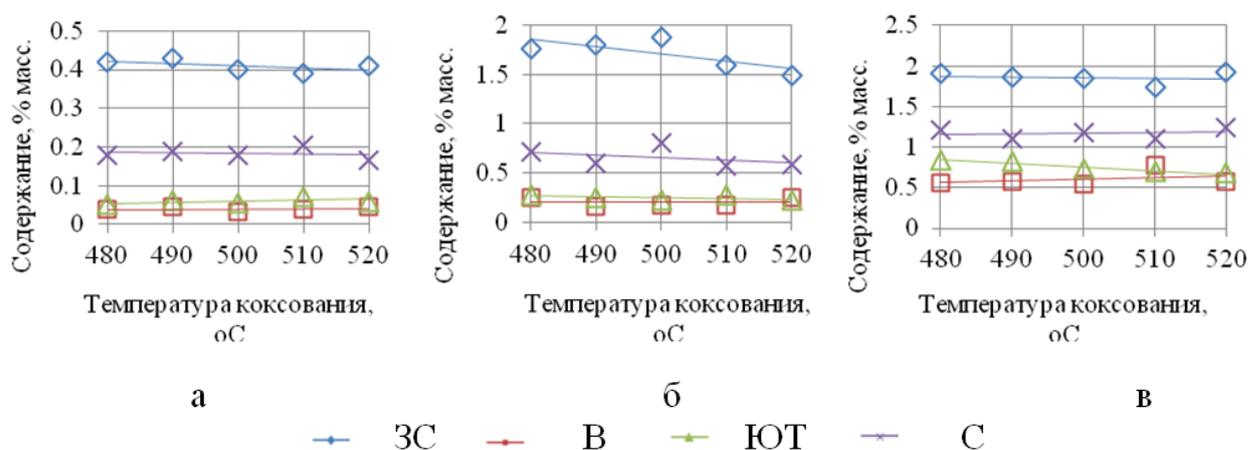


Рисунок 3.30 – Массовая доля общей серы во фракциях жидких продуктов коксования на лабораторной установке: а – бензиновая фракция, б – фракция легкого газойля, в – фракция тяжелого газойля.

Масштабирование эксперимента с использованием стендовой установки и навески сырья массой 2 кг показало сопоставимые результаты с лабораторной установкой при определении массовой доли общей серы во фракциях жидких продуктов коксования.

С утяжелением фракции разница между значениями массовой доли общей серы для исследуемых нефтей сокращается. Это свидетельствует о том, что количество серы в дистиллятах коксования обратно пропорционально наличию в составе указанных фракций парафиновых и циклопарафиновых УВ, в молекулах которых отсутствуют ароматические ядра.

Введение рециркулята в сырье лабораторной установки коксования привело к снижению массовой доли общей серы во всех фракциях жидких продуктов коксования. Графическое отображение выявленной зависимости представлено на рисунке 3.31.

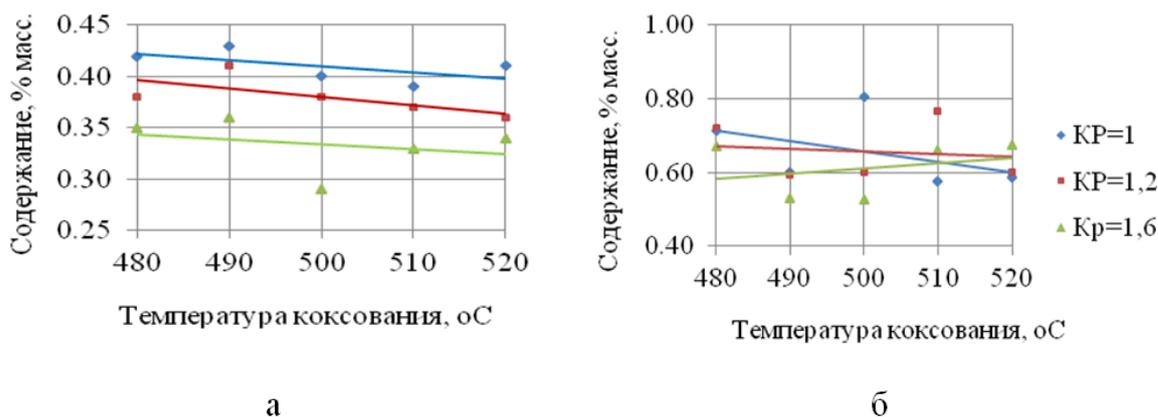


Рисунок 3.31 - Зависимость массовой доли общей серы в тяжелом газойле коксования, полученного из гудрона нефти ЗС (а) и ЮТ (б) от величины коэффициента рециркуляции.

На наш взгляд, в связи с частичной термической деструкцией сернистых соединений прямогонного сырья в процессе коксования, приводящей к распределению соединений между светлыми фракциями продуктов коксования, тяжелым газойлем и удалению из зоны реакции в виде сероводорода, массовая доля соединений серы в рециркулирующем сырье меньше, чем в прямогонном. Следовательно, с точки зрения снижения содержания серы в газойле коксования целесообразно в гудрон добавлять продукты вторичных процессов нефтепереработки.

Рециркуляция сырья наиболее снижает массовую долю общей серы в бензиновой фракции продуктов коксования, и наименее – во фракции тяжелого газойля. Это объясняется тем, что вторичное сырье процесса коксования является более ароматизированным, а чем больше в сырье содержится ароматических углеводородов, тем большая часть сернистых соединений переходит в дистиллят и газы коксования, а меньшая часть остается в коксе и его предшественнике – тяжелом газойле. Для парафинистого сырья наблюдается обратная зависимость,

то есть значительная часть серы переходит из сырья в кокс и, соответственно, тяжелый газойль, а меньшая - в жидкие и газообразные продукты коксования [117,118].

Из указанного выше следует, что с точки зрения снижения содержания серы в жидких продуктах коксования целесообразно использовать наибольший коэффициент рециркуляции, так как снижение в сырье содержания легких ароматических углеводородов и увеличение содержания тяжелых ароматических углеводородов способствует снижению содержания серы в легком газойле коксования.

4 РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЕДЕНИЮ ПРОЦЕССА КОКСОВАНИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТЕЙ С РАЗЛИЧНЫМ СОСТАВОМ И СВОЙСТВАМИ

Введение в технологическую схему предприятия нефтепереработки установок замедленного коксования позволяет увеличить глубину переработки нефти и расширить ассортимент выпускаемой продукции.

Литературный обзор показал, что основным назначением процесса коксования за рубежом является максимальная выработка дистиллятных продуктов с целью получения наибольшего выхода светлых топливных фракций. Для российских НПЗ, в большинстве своем перерабатывающих сернистые нефти, получение электродного нефтяного кокса с содержанием серы не более 1,5%, требует значительных капитальных и операционных затрат. При этом увеличение потребности регионов в товарных топливах, характеризующихся высокими показателями экологичности, стимулирует предприятия к наращиванию мощностей вторичной переработки и гидрогенизационных процессов [124]. Перечень продуктов коксования и направлений их применения представлен в разделе 1.1. Так, несмотря на высокую потребность алюминиевой промышленности в нефтяном коксе, производство этого продукта требуемого качества в РФ ограничено. Ключевым показателем качества продуктов в данном случае является содержание серы. При переходе от класса малосернистых коксов к сернистым и высокосернистым резко снижается цена электродного кокса. Малосернистый кокс (менее 0,6% серы) будет востребован на рынке по стоимости 200 -400 долл. США за тонну. Тем не менее, стоимость 1 тонны бензина и дизельного топлива в среднем в 8-10 раз выше, чем стоимость 1 т непрокаленного кокса.

В результате исследования установлено, что коксование гудрона нефтей, в составе которых содержится значительное количество асфальтенов и силикагелевых смол, приводит к получению максимального количества нефтяного кокса. Повышение давления, увеличение коэффициента рециркуляции и поддержание температуры коксования не выше 480 °С. способствует получению максимального количества кокса. Для снижения доли органической серы,

переходящей из сырья в нефтяной кокс, целесообразно использовать парафинистое сырье. Использование гудрона новых восточносибирских нефтей – нефти ЮТ и ванкорской – в качестве сырья УЗК позволяют получить малосернистый кокс.

Выход газа при замедленном коксовании в среднем составляет 10-15 %, что в расчет на 1 млн т/год перерабатываемого на установке сырья составляет 100-150 тыс. т/год. Применение такого газа на НПЗ, работающем по топливному профилю, ограничено. В подавляющем большинстве случаев после сероочистки, совместно с прочими нефтезаводскими газами, он используется как топливо. В таком случае, целесообразно оптимизировать технологические режимы работы УЗК таким образом, чтобы выход малоценного газа был минимальным.

Наибольший выход газа происходил при термической переработке парафинистых гудронов с низкой плотностью. Интенсификации выхода газа коксования способствовали в большей степени повышение температуры и незначительно – повышение давления и введение рециркулята. Наименьшее увеличение выхода газообразных продуктов при повышении давления коксования и введении рециркулята наблюдается при коксовании тяжелых остатков нефти, обедненной смолисто-асфальтовыми веществами. Следовательно, образование углеводородного газа коксования будет минимальным в случае использования высокоароматизированного сырья с повышенным содержанием САВ, при проведении процесса в диапазоне минимальных допустимых температур, при атмосферном давлении и без рециркуляции.

На наш взгляд, наиболее востребованным направлением работы УЗК является получение дополнительного количества светлых топливных дистиллятов. Следовательно, необходимо определить рекомендации по ведению процесса коксования при переработке различного по составу сырья для получения продуктов с оптимальным выходом и свойствами.

Образование наибольшего количества жидких продуктов коксования происходит при использовании прямогонного сырья, полученного из нефти с высоким содержанием парафино-нафтеновых углеводородов и обедненного

веществами-предшественниками коксообразования. Высокому выходу светлых фракций в жидких продуктах коксования также способствует облегченный углеводородный состав и наличие в гудроне значительного количества углеводородов, легко поддающихся термической деструкции, например парафинов и легких нафтенев.

Также установлено, что с точки зрения получения максимального количества светлых фракций жидких продуктов (бензина и легкого газойля коксования) целесообразно повышать температуру коксования. Несмотря на то, что увеличение давления и введение коэффициента рециркуляции способствует увеличению выхода бензиновой фракции в составе жидких продуктов коксования, суммарный выход жидкой фазы снижается, особенно в случае коксования сырья, изначально обедненного веществами-предшественниками коксообразования. Для получения наибольшего количества светлых дистиллятных фракций рекомендуется проводить процесс при максимальной достижимой температуре процесса, минимальном давлении и без рециркуляции. Эта рекомендация справедлива в особенности при переработке более парафинистых нефтей с низкой коксуемостью; в таком случае градиент увеличения выхода газов и жидких продуктов на каждые 10 °С максимален.

Изучение состава бензинов коксования нефтей различного состава показало, что средние значения молекулярной массы углеводородов, их составляющих, находятся в диапазоне от 110 до 140 а.е.м, максимум содержания для алканов нормального строения приходится на C7-C9, для изолканов – нонан и его изомеры. Нафтеновые углеводороды представлены преимущественно изомерами циклопентана с одним или двумя метильными и этильными заместителями, ароматические углеводороды представляют собой гомологи бензола, преимущественно толуол, этил- и пропилбензол, ксилолы. Содержание олефиновых углеводородов в бензинах коксованиях чрезвычайно велико (до 40%).

Максимальная доля в составе бензинов коксования приходится на суммарно предельные углеводороды линейного и изо-строения (в среднем 46,5 %) и олефины (от 20 до 40 %).

Известно, что наиболее благоприятным углеводородным составом характеризуются автобензины, содержащие наименьшее количество алкенов, линейных алканов и наибольшим – изо-алканов и циклоалканов. Бензины коксования, полученные из прямогонных остатков нефти с повышенным содержанием коксообразующих компонентов, характеризуются высоким содержанием изопарафинов и ароматических углеводородов, в меньшей степени – нафтенов. Так как максимум содержания нафтеновых углеводородов в бензинах коксования приходится на изомеры C7-C9, после гидроочистки полученную бензиновую фракцию целесообразно направлять на процесс риформинга для получения высокооктанового компонента товарных бензинов. С учетом этих факторов можно сделать вывод о том, что наиболее гармоничным углеводородным составом обладает бензин коксования нефти высокоароматизированной, обедненной парафиновыми и нафтеновыми углеводородами, и богатой предшественниками коксообразования, а наименее – нефть с высоким содержанием алканов; в таком случае бензин содержит максимальное количество олефинов и низкомолекулярных парафинов.

Варьирование технологических параметров процесса коксования позволяет регулировать углеводородный состав бензиновых фракций. Так, увеличение температуры приводит к снижению доли насыщенных углеводородов нормального строения, при этом возрастает содержание изо-алканов, нафтенов и ароматических углеводородов. Увеличение температуры процесса выше 500 °С способствует интенсификации реакций термического крекинга в коксующемся сырье и приводит к увеличению содержания олефинов в бензиновой фракции. Однако с точки зрения получения бензинов коксования с наилучшим углеводородным составом, целесообразно проводить процесс в диапазоне повышенных температур. Повышение давления коксования приводит к увеличению доли изо-парафинов, аренов, в бензиновой фракции жидких

продуктах коксования при снижении количества олефинов, что благоприятно воздействует на групповой углеводородный состав.

Исходя из того, что фракция легкого газойля коксования может быть использована в качестве компонента товарного дизельного топлива, важным фактором является наличие в ней длинноцепных алканов и нафтеновых углеводородов и минимальная концентрация олефиновых углеводородов. Наилучшим с этой точки зрения составом характеризуются легкие газойли коксования, полученный на основе нефти с максимальным исходным содержанием парафино-нафтеновых углеводородов и обедненных смолисто-асфальтеновыми веществами (ЮТ и западносибирская нефть). Значения содержания ароматических углеводородов в рассматриваемой фракции продуктов коксования всех исследуемых нефтей близки.

Анализ данных показал, что во фракции легкого газойля коксования гудронов нефти с различными свойствами концентрация насыщенных углеводородов с увеличением температуры и давления процесса коксования снижается, но увеличивается выход ароматических углеводородов и содержание олефинов. Введение рециркулирующего сырья дополнительно к гудрону также способствует накоплению ароматики в средних дистиллятах коксования.

Содержание серы в продуктах коксования и ее распределение по дистиллятным продуктам процесса зависит от углеводородного состава сырья и начального содержания серы. Введение вторичного сырья благоприятно сказывается на содержании серы в дистиллятах коксования. Кроме того, при коксовании сырья различного углеводородного состава, но с примерно равным содержанием органической серы, наблюдаются различия в распределении ее по продуктам коксования. В случае использования более ароматизированных нефтяных остатков в газ переходит большее количество серы из сырья, чем для парафинистого гудрона, что способствует образованию менее сернистых дистиллятов.

Светлые топливные фракции жидких продуктов коксования, получаемые при переработке тяжелых нефтяных остатков, характеризуются повышенным

содержанием соединений серы и олефиновых углеводородов. Содержание олефинов в бензинах коксования достигает значения в 40 % и выше, а в легком газойле – 30 %. Содержание серы в топливных дистиллятах коксования в среднем в 5-10 раз выше, чем в прямогонных фракциях аналогичного фракционного состава. Высокое содержание непредельных углеводородов в бензине и легком газойле коксования определяет нестабильность фракций, особенно при контакте с кислородом воздуха. Повышенная реакционная способность дистиллятов вторичного происхождения, может привести к забивке теплообменников коксовыми отложениями, что нарушает нормальную работу установки и часто становится причиной остановки производства [125-126,128].

Накопление и хранение вторичных дистиллятов возможно лишь при недопущении контакта их с кислородом воздуха, в противном случае, это приведет к быстрому коксоотложению на катализаторе гидроочистки и на инертных материалах (фарфоровых шарах), металлических верхних внутренних устройств внутри реактора, быстрому повышению перепада давления в реакторе и ускоренной дезактивации катализатора гидроочистки [127,133].

Гидроочистка дистиллятных фракций позволит снизить количество олефиновых углеводородов во фракциях жидких продуктов коксования и очистить их от нежелательных гетероатомных соединений [129-132]. С целью снижения негативного влияния экзотермических реакций гидрирования ненасыщенных соединений, коррозионной активности соединений серы и смолообразования, рекомендуется совместная гидроочистка бензинов коксования и прямогонной дизельной фракции, а также фракции легкого газойля коксования с прямогонной дизельной фракцией.

Таким образом, по результатам проведенных исследований предлагаются следующий оптимальный технологический режим ведения процесса коксования для получения максимального количества светлых топливных фракций:

- температура 500 °С;
- давление – атмосферное;
- без рециркуляции.

4.1 Варианты интеграции процесса замедленного коксования в схему НПЗ топливного профиля с неглубокой переработкой

Одна из главных задач, стоящих перед современным НПЗ – выбор наилучшего технологического маршрута переработки остаточного сырья, отвечающего целям предприятия. Такое решение должно быть принято только после детального анализа различных вариантов.

Как упоминалось выше, решение о строительстве УЗК принимается на предприятиях нефтепереработки с целью увеличения глубины переработки нефти. Настоящие рекомендации разработаны для АО «АНПЗ ВНК» (АНПЗ), технологическая схема которого принята в качестве базового варианта неглубокой переработки нефти по топливному профилю. Производительность производства принята АНПЗ составляет 7400 тыс. тонн сырой нефти в год.

Схема АНПЗ включает следующие основные установки:

1. электрообессоливание и атмосферная перегонка нефти (ЭЛОУ-АТ)
2. установка вакуумной перегонки мазута (УВПМ);
3. газофракционирующая установка (ГФУ);
4. установка гидроочистки керосина;
5. установка гидроочистки дизельного топлива;
6. установка изомеризации;
7. установка каталитического риформинга;
8. производство битумов дорожных и строительных (установка ВТ-битумная);
9. установка утилизации сероводородсодержащего газа и производства гранулированной серы;
10. станция смешения для получения товарных топлив.

Принципиальная схема предприятия представлена на рисунке 4.1.

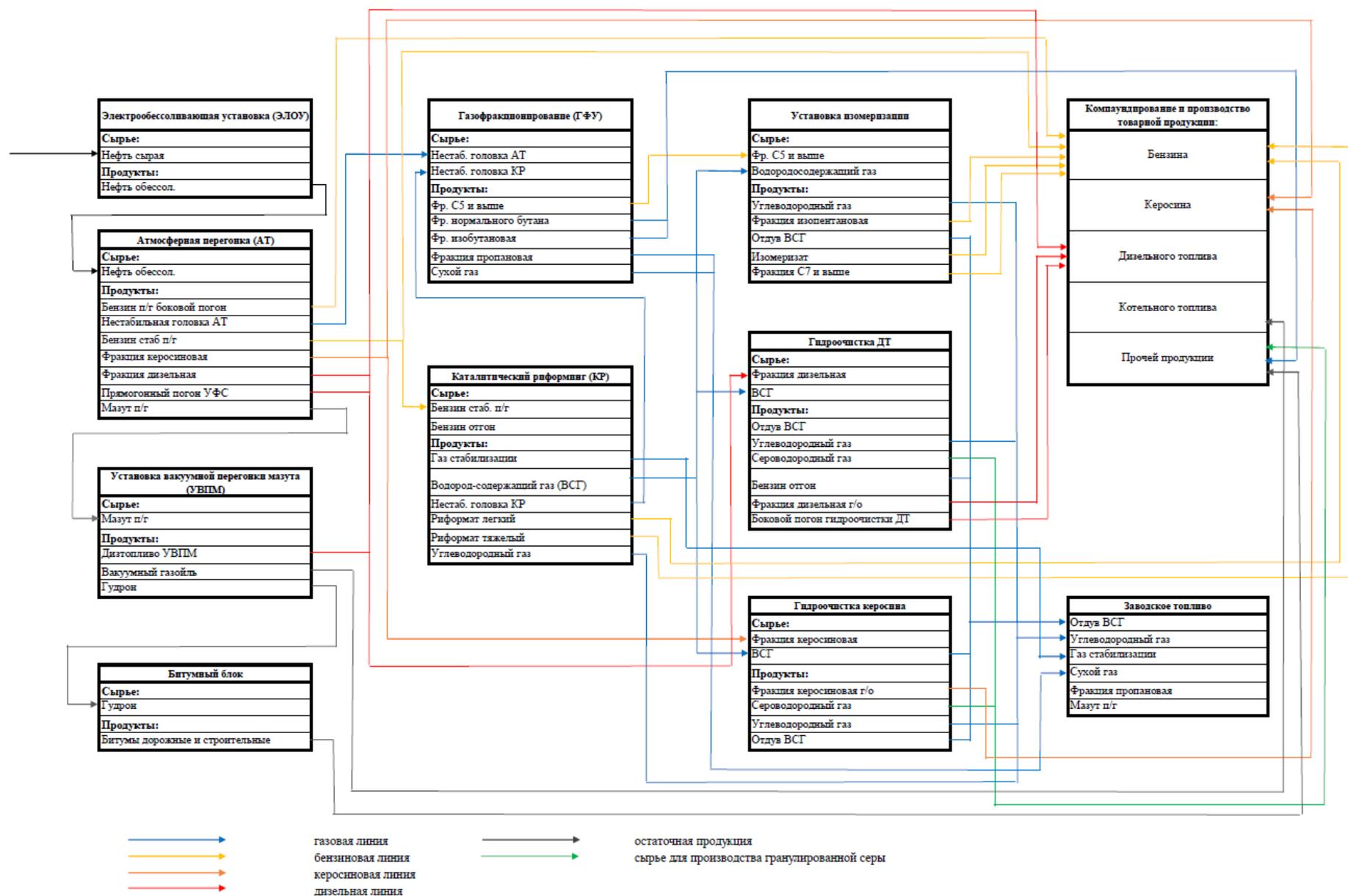


Рисунок 4.1 – Блок-схема потоков сырья и продуктов на НПЗ топливного профиля с неглубокой переработкой.

АНПЗ производит более 100 видов нефтепродуктов. Географическое расположение предполагает, что большая часть потребителей АНПЗ на внутреннем рынке находится в Красноярском крае и соседних регионах (с наименьшими транспортировочными расходами). Соответственно, основным направлением деятельности завода является получение топлив различного назначения, в особенности – дизельных топлив с улучшенными экологическим и низкотемпературными свойствами и авиационных топлив.

Рассмотрим типичные схемы переработки вакуумных остатков с использованием замедленного коксования, реализуемые на НПЗ во всем мире. С целью определения оптимального варианта переработки жидких продуктов коксования на НПЗ топливного профиля с неглубокой переработкой, были рассмотрены варианты сырьевых потоков и материальные балансы УЗК для каждого из рассмотренных вариантов.

Вариант А: *Вакуумная разгонка мазута, замедленное коксование гудрона, гидроочистка газойлей замедленного коксования совместно с прямогонными нефтяными фракциями.*

Вариант А при интеграции УЗК в типовую схему НПЗ, работающего по топливному профилю, представляется наиболее доступным с точки зрения минимальных капитальных и операционных затрат на строительство и ввод в эксплуатацию новых установок. По данной схеме остаток вакуумной перегонки нефти направляется на УЗК без предварительного гидрооблагораживания, образующиеся бензин и легкий газойль коксования подвергаются гидроочистке совместно с прямогонной дизельной фракцией, а тяжелый газойль используется как компонент котельных топлив.

Предпочтительным является вариант трехреакторного оформления блока гидроочистки смеси бензина легкого газойля коксования и прямогонной дизельной фракции, в котором сырье установки направляется последовательно на гидроочистку, каталитическую гидродепарафинизацию и дополнительную гидроочистку для удаления непредельных соединений после гидродепарафинизации.

После стабилизации и удаления сероводородного газа гидрогенизат направляется на ректификацию. Бензиновые фракции могут направляться на установку каталитического риформинга как компонент сырьевой смеси, а фракции легкого и тяжелого дизельного топлива – на смешение как компонент товарного дизельного топлива. Более глубокий анализ данного варианта показывает, что он пригоден для переработки исключительно малосернистых нефтяных остатков с невысоким содержанием металлов и низкой коксуемостью, так как производимый таким образом нефтяной кокс будет иметь ограниченное применение. Кроме того, из-за выраженного экзотермического эффекта реакций гидрирования олефинов в составе дистиллятов коксования рекомендуется подкачка бензинов и легкого газойля коксования в соотношении не более 20% (в источниках [134,135] – до 40%) от прямогонного сырья установок гидроочистки/гидродепарафинизации.

В таблице 4.1 и на рисунке 4.2 представлены данные по расчету материальных балансов установок УЗК и гидроочистки дизельного топлива при реализации Варианта А. В качестве расходных коэффициентов для расчета потоков по УЗК приняты экспериментальные данные для каждой из исследованных нефтей, по установке гидроочистки – литературные данные об усредненном материальном балансе процесса.

Вариант А является наименее эффективным для всех исследуемых нефтей. Тем не менее, реализация Варианта А позволит получить в среднем около 600 тыс. тонн в год компонентов товарного бензина и дизельного топлива.

Расчетные данные показывают, что с точки зрения получения максимального добавленного количества бензина и керосиново-дизельной фракции, за счет большого выхода фракции гудрона на нефть, дает переработка ванкорской нефти. При это по варианту А в составе продуктов преобладает дизельное топливо и керосин, что является благоприятным фактором с учетом продуктовой корзины АНПЗ.

Таблица 4.1 – Данные расчета выхода фракция моторных топлив при комбинировании УЗК и установки гидроочистки прямогонной дизельной фракции.

Дополнительное количество светлых фракций	Перерабатываемая нефть / продуктов, тыс. т в год			
	ЗС	В	ЮТ	С
бензиновых	297,33	389,47	300,93	277,46
дизельных	1982,52	2259,82	1873,70	1755,00
Итого, тыс. тонн в год	2279,84	2649,29	2174,63	2032,45
Итого, %	34,69	42,12	33,29	33,57

Однако гидрирующим агентом в данном варианте является водородсодержащий газ с установки каталитического риформинга. Расчеты показывают, что при заданном объеме переработки нефти в год образуется около 37,4 тыс. тонн ВСГ. Из них около 2,5 тыс. тонн должно направляться на гидроочистку керосина и около 4,2 – на установку изомеризации. Таким образом, имеющихся ресурсов предприятия по водороду не хватит для покрытия потребностей по переработке дистиллятов УЗК.

Вариант Б: *Обессеривание мазута, вакуумная разгонка, замедленное коксование гудрона, каталитический крекинг легкого и тяжелого газойлей коксования совместно с вакуумным газойлем установки вакуумной перегонки мазута.*

При таком варианте мазут поступает на вакуумную разгонку, вакуумные остатки частично или полностью направляются на УЗК с последующим каталитическим крекингом (FCC) образовавшихся дистиллятов коксования. Гидрообессериванию в данном случае подвергается сырье, а не продукты УЗК. Такая схема является приоритетной, если для предприятия выгодно производить низкосернистый кокс, содержащий минимальное количество металлов. Кроме того, предварительная гидроочистка сырья УЗК снижает его коксуюемость, соответственно уменьшается выход кокса, а в материальном балансе установки FCC при переработке низкосернистых газойлей коксования снижается доля тяжелого остатка.

Прямогонные бензиновые фракции направляют на каталитический риформинг для повышения октанового числа, керосиновые фракции гидроочищают, а дизельные фракции подвергают гидроочистке и/или гидродепарафинизации. Образовавшийся на установке FCC непредельный газ направляют на газофракционирующую установку непредельных газов, а затем – на полимеризацию или алкилирование для получения высокооктановых компонентов бензинов.

Данный вариант в основном применяют для расширения производства, если в схеме НПЗ уже имеется установка каталитического крекинга, а также ГФУ непредельных газов и алкилирование, либо нефтехимический блок. Такая схема подходит для переработки нефти с высоким содержанием серы и металлов, однако получаемый из такого сырья кокс не пригоден для использования в качестве сырья для анодов.

В рамках исследования была проанализирована схема Варианта Б, так как в структуре АНПЗ имеется битумное производство, сырьем которого является негидроочищенный гудрон. Ввиду того, что перерабатываемое на предприятие сырье и так является неблагоприятным для производства битумов, еще большее удаление коксообразующих компонентов из него нежелательно.

Расчет материального баланса УЗК и установки каталитического крекинга (таблица 4.2, рисунок 4.3) показал, что такая схема чрезвычайно эффективна, если на предприятии стоит задача по увеличению выпуска автобензинов. Тем не менее, из-за большого выхода непредельных газов выработка дизельного топлива предприятием при реализации такого варианта даже снизится. С учетом того факта, что предприятие не имеет в своем составе ГФУ непредельных газов, установки алкилирования или других нефтехимических процессов (пиролиз), образующийся газ может быть направлен только на получения водорода и в топливную сеть предприятия. Это является крайне экономически невыгодным.

Таблица 4.2 - Данные расчета выхода фракция моторных топлив при комбинировании УЗК и установки каталитического крекинга.

Дополнительное количество светлых фракций	Перерабатываемая нефть, тыс. т в год			
	ЗС	В	ЮТ	С
бензиновых	1487,08	1752,72	1477,75	1562,70
дизельных	1748,95	1860,86	1711,76	1570,74
Итого, тыс. тонн в год	3236,04	3613,57	3189,51	3133,44
Итого, %	42,99	49,81	42,26	43,80

Вариант В: Вакуумная разгонка мазута, замедленное коксование гудрона, мягкий гидрокрекинг тяжелого газойля коксования совместно с вакуумным газойлем установки вакуумной перегонки мазута.

В качестве рационального варианта переработки продуктов коксования на НПЗ топливного профиля предлагается процесс гидрокрекинга. Сырьем для него могут являться как легкие, так и тяжелые фракции жидких продуктов коксования, так как в ходе процесса даже тяжелый газойль коксования переходит в легкие дистилляты. Кроме того, на установке гидрокрекинга могут перерабатываться прочие отходы нефтепереработки, которые не могут быть переработаны на УЗК, например легкий и тяжелый вакуумный газойль, избыточное количество дизельного топлива с установки вакуумной перегонки мазута и прочие. Очевидно преимущество процесса гидрокрекинга для переработки жидких продуктов коксования по сравнению с каталитическим крекингом, так как в ходе первого происходит насыщение кратных связей непредельных соединений, и стоимость катализаторов для первого процесса ниже, чем для второго.

Мазут с установки атмосферной перегонки нефти подается на вакуумную колонну, где разделяется на гудрон – сырье процесса коксования, вакуумный газойль, а также образуется дополнительное количество дизельной фракции утяжеленного фракционного состава.

Жидкие продукты коксования (бензин, легкий и тяжелый газойль), также как и другие фракции вакуумной перегонки мазута, могут направляться на установку гидрокрекинга, где происходит гидрирование ненасыщенных связей и удаление гетероатомных соединений. После гидрооблагораживания топливные

фракции гидрокрекинга направляются на компаундирование либо на переработку для улучшения эксплуатационных показателей (риформинг). Углеводородный газ гидрокрекинга может использоваться для производства водорода методом паровой конверсии.

Газообразные продукты коксования после сероочистки направляются в топливную сеть предприятия, а сероводородный газ – на производство гранулированной серы (таблица 4.3, рисунок 4.4).

Результаты экспериментов по коксованию позволяют выполнить предварительную оценку материальных потоков НПЗ, работающего по топливному профилю, в технологическую схему которого включена УЗК, работающая совместно с мягким гидрокрекингом.

Таблица 4.3 - Данные расчета выхода фракция моторных топлив при комбинировании УЗК и установки гидрокрекинга.

Дополнительное количество светлых фракций	Перерабатываемая нефть, тыс. т в год			
	ЗС	В	ЮТ	С
бензиновых	403,60	472,81	399,66	431,92
керосиновых и дизельных	2110,56	2472,50	2089,97	2258,70
Итого, тыс. тонн в год	2514,16	2945,31	2489,63	2690,62
Итого, %	36,94	44,72	36,36	40,09

Из данных таблицы 4.3 видно, что наибольший эффект по увеличению выработки светлых продуктов процесс гидрокрекинга дает при переработке более тяжелых нефтей за счет не только повышенного выхода гудрона на нефть, но и за счет эффективной переработки тяжелого газойля коксования.

Сопоставление данных таблиц 4.1 - 4.3 показывает, что наиболее экономически целесообразным в рамках НПЗ, работающего по топливному профилю с неглубокой переработкой, является совмещение процесса замедленного коксования и легкого гидрокрекинга. Бензиновая фракция, легкий газойль коксования могут полностью направляться на установку гидрокрекинга либо подкачиваться в соотношении не более 1:5 к прямоугольной дизельной

фракции и направляться на установку гидроочистки/гидродепарафинизации дизельного топлива. Тяжелый газойль коксования совместно с прямогонным сырьем утяжеленного фракционного состава должен выводиться на установку гидрокрекинга.

Расчеты также показывают, что материальный баланс переработки гудронов юрубчено-тохомской и западносибирской нефтей по предложенной схеме позволяет перерабатывать их совместно. С учетом того факта, что содержание серы в нефти ЮТ в среднем в 2 раза ниже, чем в продуктах коксования гудрона западносибирской, можно сделать вывод о том, что такой вариант сырьевых потоков позволит снизить нагрузку на установки гидрооблагораживания даже в случае отсутствия в схеме НПЗ процесса гидрокрекинга.

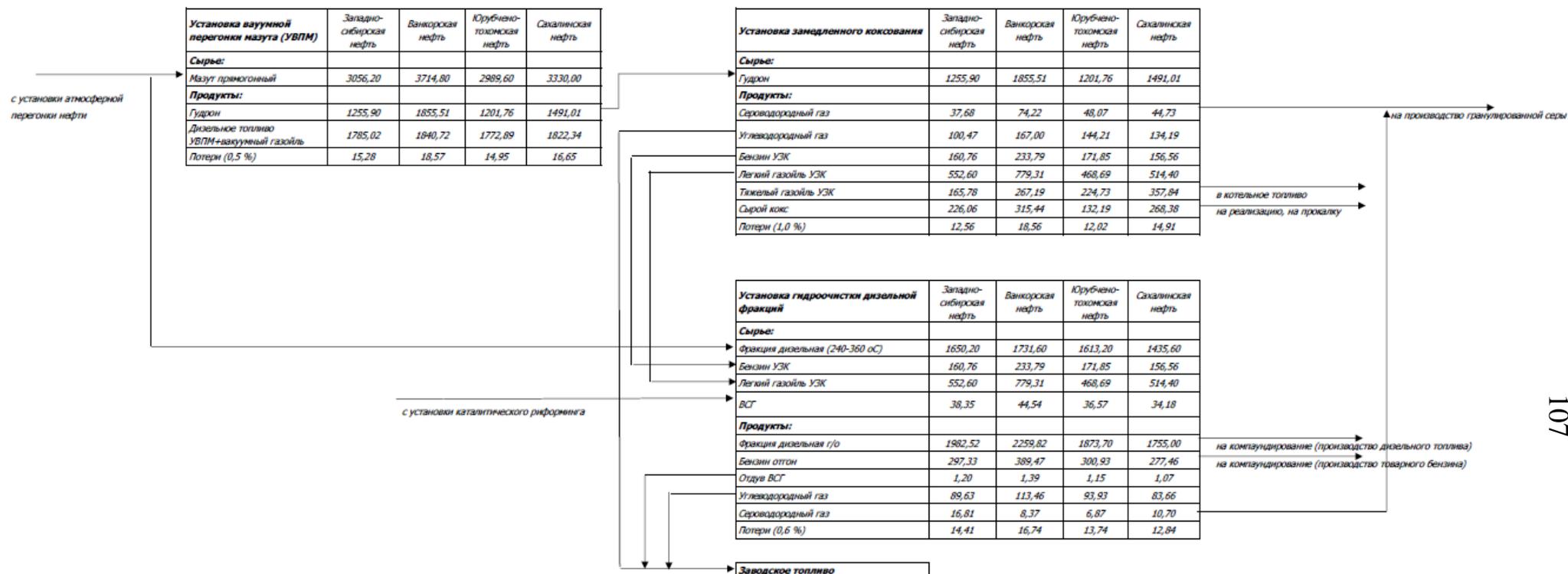


Рисунок 4.2 – Вариант А – Совмещение УЗК с гидроочисткой прямогонных нефтяных фракций

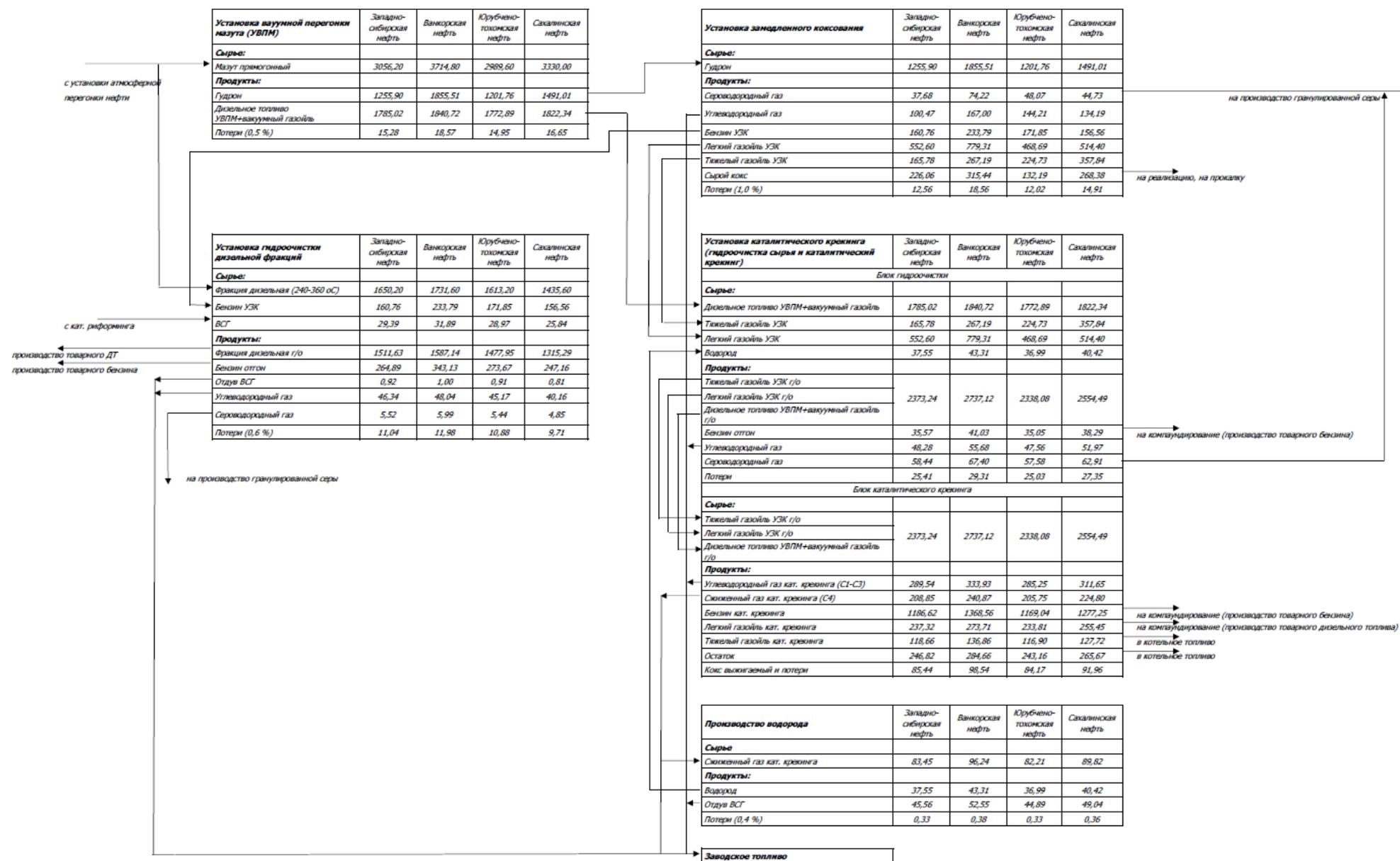


Рисунок 4.3 – Вариант Б – Совмещение УЗК с каталитическим крекингом

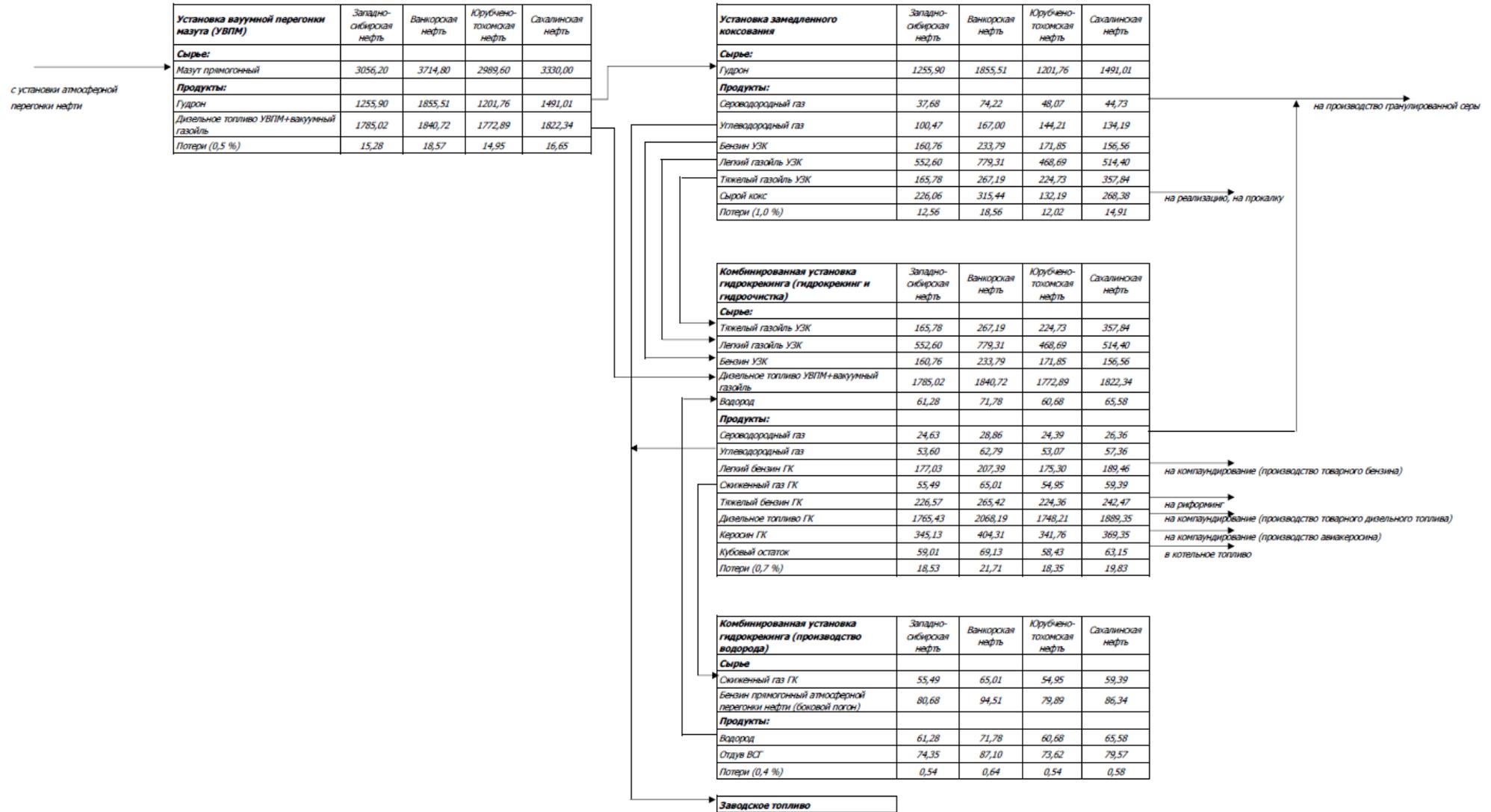


Рисунок 4.4 – Вариант В – Совмещение УЗК с легким гидрокрекингом

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые получены сравнительные данные по составу и показателям замедленного коксования гудронов нефтей различных восточных месторождений и западно-сибирской нефти. Установлена различная температурная зависимость выходов продуктов для различных гудронов. Для всех гудронов повышение температуры от 480 до 520 °С приводит к увеличению выхода жидких продуктов и уменьшению выхода кокса. При температуре 500 °С наиболее высокий выход жидких продуктов (72%) при минимальном выходе кокса (13%) достигается для гудрона высокопарафинистой юрубчено-тохомской нефти. Максимальное количество кокса (16-21%) получено при коксовании гудронов из сахалинской и западно-сибирской нефтей, отличающихся наиболее высокой ароматичностью и низким содержанием парафино-нафтеновых углеводородов.

2. Установлено, что бензины и легкие газойли коксования гудрона нефтей, насыщенных коксообразующими компонентами (сахалинская нефть) характеризуются меньшим содержанием олефиновых УВ (не более 34% масс), и большим – изопарафинов (в среднем 19,7% масс.), ароматических (10,0% масс) и нафтеновых УВ (20,1% масс.). В составе светлых дистиллятных фракций коксования гудронов нефти с облегченным углеводородным составом (юрубчено-тохомская нефть) содержание алканов и непредельных углеводородов максимально (до 33% масс и до 42% масс. соответственно).

3. Наиболее значительный прирост содержания бензиновой фракции в жидких продуктах коксования при повышении температуры и давления коксования характерен для гудронов, содержащих наименьшее количество ароматических углеводородов и смол (ванкорская и юрубчено-тохомская нефть). Для сырья, обедненного ароматикой, добавка рецикла (тяжелого газойля коксования) позволила обеспечить прирост по выходу бензиновой фракции.

4. Обоснованы оптимальные условия процесса замедленного коксования гудронов нефтей восточных месторождений для получения максимального количества светлых топливных фракций с наименьшим содержанием олефиновых УВ и максимальным содержанием изопарафинов и нафтенов: температура

коксования 500-510 °С, атмосферное давление, рециркуляция тяжелого газойля коксования в количестве не более 20% масс. от первичного сырья.

5. По полученным экспериментальным данным по выходам продуктов и материальному балансу процесса замедленного коксования выполнен анализ возможных схем интегрирования установки замедленного коксования в схемы переработки нефтей на НПЗ топливного профиля. Обоснован оптимальный вариант, включающий сочетание УЗК с процессом гидрокрекинга тяжелого газойля коксования, позволяющий при переработке ванкорской нефти дополнительно получать 37,5% масс светлых фракций, сахалинской – 33,6% и юрубчено-тохомской – 30,5%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Статистика нефтяного комплекса Российской Федерации [Электронный ресурс]. – Министерство энергетики Российской Федерации. – Режим доступа: <http://minenergo.gov.ru/node/1209> - Загл. с экрана (дата обращения: 20.12.2017 г.).
2. Калинин А.А. Экономические проблемы современной нефтепереработки в России / А.А. Калинин // Экономист. - 2006. - № 5. – С. 24-33.
3. Калинин А.А. Возможные направления совершенствования переработки нефти в России / А.А. Калинин, А.А. Калинин // Проблемы прогнозирования. – 2008. - №1. – С. 73-91.
4. Глаголева О.Ф. Состояние и развитие процесса коксования в мире и в России / О.Ф. Глаголева // Экологический вестник России. – 2010. - №8. – С. 2-10.
5. Хавкин В.А. Гидрогенизационные процессы на НПЗ России / В.А. Хавкин, Л.А. Гуляева, Н.Я. Виноградова, О.И. Шмелькова // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний - 2010. - №3. - С. 15-21.
6. Хайрутдинов И.Р. Выбор варианта термической переработки мазута Иракской нефти / И.Р. Хайрутдинов, А.А. Тихонов, А.Д. Омран, Э.Г. Теляшев // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т.19. - №2. – С. 156-158.
7. Везиров Р.Р. Тенденция развития процесса замедленного коксования и перспективы производства электродного кокса / Р.Р. Везиров, Т.Х. Султанов, Э.Г. Теляшев // Химия и технология топлив и масел. - 2009. - №4. - С. 7-9.
8. Коржубаев А.Г. Формирование новых центров нефтегазового комплекса на Востоке России / А.Г. Коржубаев, Н.Н. Филимонова, Л.В. Элдер // Таможенная политика России на Дальнем Востоке – 2013. - №1 (62). – С. 34-45.
9. Конторович А.Э. Ресурсы и запасы нефти и газа нефтегазоносных провинций Сибири как база для развития мощных центров нефтепереработки, нефтехимии и гелиевой промышленности на востоке России / А.Э.

- Конторович, В.А. Каширцев, А.Г. Коржубаев, А.Р. Курчиков, В.А. Лихолобов, А.Ф. Сафронов // Материалы VI международной конференции «Химия нефти и газа». - Томск. - 2006. - С.5.
10. Конторович А.Э. Нужен глубокий передел. Трансформация мировых рынков требует совершенствования российской нефте- и газопереработки / А.Э. Конторович, А.Г. Коржубаев, И.В. Филимонова, Л.В. Эдер // Нефть России. - 2008. - № 6. - С.21-28.
 11. Киселёв В.А. Переработка смесового сырья на установке АВТ-2 НПЗ при пониженных нагрузках / В.А. Киселёв, В.Г. Попов, И.В. Филимонов, М.Ю. Фереферов // Современные технологии и научно-технический прогресс. – 2003. - Т.1. - №1-1. – С. 061-062.
 12. Суходолов А. Нефть и газ Восточной Сибири [Электронный ресурс] / А. Суходолов // Наука в Сибири. – 1999. - № 30 (2216). – Режим доступа: <http://www.sbras.ru/HBC/article.phtml?nid=150&id=14>. - Загл. с экрана (дата обращения: 20.08.2017 г.).
 13. Конторович А.Э. Нефтяная промышленность Дальнего Востока: современное состояние и перспективы развития [Электронный ресурс] / А.Э. Конторович, Л.В. Эдер, И.В. Филимонова, В.Ю. Немов, И.В. Проворная // Бурение и нефть. – 2013. - №07-08. – Режим доступа: <http://burneft.ru/archive/issues/2013-07-08/1>. - Загл. с экрана (дата обращения: 03.07.2017 г.).
 14. Конторович А.Э. Стратегия развития нефтегазового комплекса Восточной Сибири и Дальнего Востока – важнейший национальный проект России на первую четверть XXI века, ее значение для экономики России и энергетической дипломатии в АТР / А.Э. Конторович, Н.Л. Добрецов, В.К. Дуплякин, А.Г. Коржубаев, В.В. Кулешов, В.А. Лихолобов, В.Н. Пармон, А.Ф. Сафронов, В.И. Суслов // Интерэкспо Гео-Сибирь. - 2007. - Т. 5. - С. 9-18.
 15. Боровиков И.С. Состояние фонда месторождений нефти и газа территорий Дальневосточного региона / И.С. Боровиков // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2008. – Т. 3. - №4. – С. 1-10.

16. Микишев В.А. Эксплуатация установки каталитического риформинга Л-35/11-1000 при поступлении в ОАО «АНХК» нефтей Верхнечонского и Талаканского месторождений / В.А. Микишев, Д.А. Цветков, В.В. Гутер, Р.В. Романов // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2010. - №1. – С. 3-9.
17. Галимуллин Р.Р. Перспективы снижения содержания серы в сырье установки каталитического риформинга легкой прямогонной нефти ОАО «АНХК» / Р.Р. Галимуллин, Д.А. Цветков, Д.Н. Новичихин, А.А. Трухина // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2013. - №2 (5). – С. 71-76.
18. Капустин В.М. Физико-химические аспекты формирования нефтяного кокса / В.М. Капустин, О.Ф. Глаголева // Нефтехимия. - 2016. - Т. 56. - № 1. С. 3-12.
19. Каминский, Э.Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты / Э.Ф. Каминский, В.А. Хавкин. - М.: Техника, 2001. – 384 с.
20. Валявин Г.Г. Место процесса замедленного коксования в схемах современных нефтеперерабатывающих заводов / Г.Г. Валявин, Е.А. Хухрин, К.Г. Валявин // Химия и технология топлив и масел. - 2007. - №3. - С.15-18.
21. Объединение независимых экспертов в области минеральных ресурсов, металлургии и химической промышленности ИнфоМайн. Обзор рынка нефтяного кокса в СНГ: аналитический обзор. – М.: INFOMINE Research Group. – 2011. – 211 с.
22. Козлита А.Н. Утилизация углеводородных материалов методом коксования / А.Н. Козлита, В.А. Устинов // Ученые записки КнАГТУ. – 2010. – Т.1. - №1 – С. 126-128.
23. Fickinger A.E. Laboratory-Scale Coking of Coal–Petroleum Mixtures in Sealed Reactors / A.E. Fickinger, M.W. Badger, G.D. Mitchell, H.H. Schobert // Energy Fuels. – 2004. – V.18. – № 4. – pp. 976-986.
24. Nyathi M.S. Effect of Petroleum Feedstock and Reaction Conditions on the Structure of Coal-Petroleum Co-Cokes and Heat-Treated Products / M.S. Nyathi, C.B. Clifford, H.H. Schobert // Energy Fuels. – V. 26 - № 7. – pp. 4413-4419.

25. Стрелкова В.К. Определение диаметра частиц дисперсной фазы в нефтяных остатках как метод оценки сырья процесса коксования / В.К. Стрелкова, В.А. Тюменев, О.Ф. Глаголева // Труды Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина. - 2013. - № 1 (270). - С. 114-120.
26. Хайрутдинов И.Р. Перспектива расширения сырьевой базы для получения игольчатого кокса / И.Р. Хайрутдинов, А.А. Тихонова, М.М. Ахметов // Башкирский химический журнал. – 2011. – Т.18. - №3. –С. 103-111.
27. Юсевич А.И. Утилизация тяжелых нефтяных остатков на нефтеперерабатывающих заводах: анализ состояния проблемы / А.И. Юсевич, Е.И. Грушова, М.А. Тимошкина, Н.Р. Прокопчук // Труды БГТУ. №4 Химия и технология органических веществ и биотехнология. – 2008. – Т.1. - №4. – 2008. – С. 52-57.
28. Капустин В.М. Технология переработки нефти. Часть II. Физико-химические процессы. 2-е издание. Переработанное и дополненное / В.М. Капустин, А.А. Гуреев. - М.: изд. «Нефть и газ» РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, 2013. - 418 с.
29. Chen K. Study of the Thermal Performance and Interaction of Petroleum Residue Fractions during the Coking Process / K. Chen, H. Liu, A. Guo, D. Ge D., Z. Wang // Energy Fuels. – 2012. – V.26. - № 10. – pp. 6343-6351.
30. Tian L. A Delayed Coking Model Built Using the Structure-Oriented Lumping Method / L. Tian, B. Shen, J. Liu // Energy Fuels. – 2012. – V.26. - № 3. – pp. 1715-1724.
31. Sawarkar A.N. Petroleum Residue Upgrading Via Delayed Coking a Review / A.N. Sawarkar, A.B. Pandit, S.D. Samant, J.B. Joshi // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2007. – V.85. – pp. 1-24.
32. Сюняев З.И. Нефтяные дисперсные системы / З.И. Сюняев, Р.З. Сафиева - М.: Химия, 1990. – 224 с.
33. Гимаев Р.Н. Нефтяной кокс: Учеб. пособие для рабочего образования / Р.Н. Гимаев, И.Р. Кузеев, Ю.М. Абызгильдин. — М.: Химия, 1992. - 80 с.
34. Красюков А.Ф. Нефтяной кокс / А.Ф. Красюков. - М.: Химия, 1966. — 277 с.

35. Современное состояние термических процессов нефтепереработки: коксование: аналитический обзор. — М., ОАО ЦНИИТЭнефтехим, 2001. — 125 с.
36. Guo A. Hydrogen Transfer and Coking Propensity of Petroleum Residues under Thermal Processing / A. Guo, Z. Wang, H. Zhang, X. Zhang, Z. Wang // *Energy Fuels*. — 2010. — V. 25. - № 5. — pp. 3093-3100.
37. Сюняев З.И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса / З.И. Сюняев. - М.: Химия, 1973. - 296 с.
38. Speight J.G. The Chemistry and Physics of Coking / J.G. Speight // *Korean J. Chem. Eng.* — 1998. — V.15. - №1. — pp. 1-8.
39. Яценко Е.А.. Комплекс по получению битумов и кокса / Е.А. Яценко, В.Ф. Анисимов, В.В. Латушков, И.Р. Кветко // *Нефтепереработка и нефтехимия*. — 2010. — № 7. — С.26-28.
40. Берг Г.А. облагораживание бензинов вторичного происхождения. Схемы и процессы глубокой переработки нефтяных остатков / Г.А. Берг. — Сб. трудов БашНИИ НП. - М.: ЦНИИТЭнефтехим. — 1983. - Вып. 22. - С. 27.
41. Агафонов А.В. Разработка и внедрение процессов гидрооблагораживания прямогонных и вторичных дистиллятов. Нефть. Процессы и продукты ее углубленной переработки / А.В. Агафонов. — Сб. трудов БашНИИ НП. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1983. - Вып. 44. - ч. 2. - С. 30.
42. Lee C.K., McGovern S.J., Zagorski J.A. Refiners have many options to convert high-aromatic streams into ULSD / C.K. Lee, S.J. McGovern, J.A. Zagorski // *Oil & Gas Journal*. — 2006. - V.104. - №19. - pp. 48-52.
43. Олтырев А.Г. Гидробессеривание прямогонных и вторичных дизельных топлив / А.Г. Олтырев, В.В. Самсонов, В.Г. Власов, С.В. Шураева // *Химия и технология топлив и масел*. — 2004. - № 6. - С. 43-46.
44. Borisova N.S. Change of Valuation of Products of Delayed Coking Process / N.S. Borisova, V.E. Klimenko // *Khimiya i Tekhnologiya Toplid i Masel*. — 1977. - №9. — pp. 44-47.

45. Достижения в производстве и конъюнктура потребления электродного и игольчатого кокса в мировой практике. — М.: ОАО ЦНИИТЭнефтехим, 2004. — 231 с.
46. DeBiase R. Petroleum-Derived Carbons / R. DeBiase, J.D. Elliott, T.E. Hartnett. — July 23, 2009. Chapter 11. - V. 303. - pp. 155-171.
47. Тихонов А.А. Сокращение сброса нефтепродуктов с установок замедленного коксования в сточные воды НПЗ / А.А. Тихонов, И.Р. Хайрудинов, Э.Г. Теляшев // Материалы научно-практической конференции «Экологические технологии в нефтепереработке и нефтехимии». — Уфа, 2003. — С. 42.
48. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей / А.К. Мановян. — М.: Химия, КолосС, 2004. — 456 с.
49. Ellis P.J., Paul C.A. Tutorial: Delayed Coking Fundamentals / P.J. Ellis, C.A. Paul. — 1998. - № 9. - 20 p.
50. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учеб. пособие для вузов / С.А. Ахметов — Уфа: Гилем. 2002. — 672 с.
51. Везиров Р.Р. Гибкая технология коксования нефтяных остатков (технология дуалкоконг) / Р.Р. Везиров, С.А. Обухова, Н.Р. Везирова // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. — 2011. - №3. — С. 31-33.
52. Везиров Р.Р. Современная УЗК для получения разных видов нефтяного кокса (дуалкоконг) / Р.Р. Везиров, С.А. Обухова, Н.Р. Везирова // Химическая техника. — 2011. - №8. - С. 18.
53. Везиров Р.Р. Повышение эффективности процесса замедленного коксования путем сочетания с процессом висбрекинга / Р.Р. Везиров, Н.Р. Везирова, С.А. Обухова, Т.Х. Султанов // Химия и технология топлив и масел. — 2009. - №2. — С. 5-6. — Режим доступа: <http://www.nitu.ru/xttm/2009-2.pdf>. - Загл. с экрана (дата обращения: 10.09.2017 г.).
54. Хисмиев Р.Р. Современное состояние и потенциал переработки тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов / Р.Р. Хисмиев, С.М. Петров, Н.Ю. Башкирцева // Вестник Казанского технологического университета. - 2014. - Т. 17. - № 21. - С. 312-315.

55. Малолетнев А.С. Термический крекинг тяжелых нефтяных остатков в смеси со сланцем / А.С. Малолетнев, М.К. Юлин, А.Б. Воль-Эпштейн // Химия твердого топлива. 2011. - № 4. - С. 20-25.
56. Гарушев А.Р. Высоковязкие нефти - сырье для нефтепереработки и металлургии / А.Р. Гарушев, М.Ю. Маликова, Ю.И. Сташок // Нефтяное хозяйство. - 2007. - № 11. - С. 70-71.
57. Kapustin S.M., Zaitseva N.P., Sraidovich E.V. Role of Recycle Ratio in Delayed Coking Process / S.M. Kapustin, N.P. Zaitseva, E.V. Sraidovich // Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel. – 1982. - № 12. – pp. 625-627.
58. Теляшев Э.Г. Нефтяной кокс в России – перспективные технологии / Э.Г. Теляшев, И.Р. Хайрутдинов, А.А. Ахметов // Территория нефтегаз. – 2006. - №4. – С. 68-71.
59. Srivastava R.D. Coal Technology for Power, Liquid Fuels, and Chemicals / R.D. Srivastava, H.G. McIlvried, J.C. Winslow, C.P. Maronde., R.P. Noceti // Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology. – 2007. – pp. 843-906.
60. Башкирцева Н.Ю. Состояние сырьевой базы Российской Федерации / Н.Ю. Башкирцева // Вестник Казанского технологического университета. - 2014. - Т.17. - №22. - С. 324-329.
61. Максимова К.Л. Значимость добычи нефти в республике Саха (Якутия) / К.Л. Максимов, Н.М. Аммосов // Социально-экономические науки и гуманитарные исследования. - 2014. - №3. - С. 126-136.
62. Программа создания в Восточной Сибири и на Дальнем Востоке единой системы добычи, транспортировки газа и газоснабжения с учетом возможного экспорта газа на рынки Китая и других стран Азиатско-Тихоокеанского региона. Утв. Приказом Минпромэнерго от 03.09.2007 № 340 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.bestpravo.ru/rossijskoje/rx-normy/r9n.htm>. - Загл. с экрана (дата обращения: 10.03.2017 г.).

63. Роль нефтегазового комплекса Восточной Сибири и Дальнего Востока в энергетической стратегии России. Доклад А. Конторовича на заседании Круглого стола [Электронный ресурс] / А.Э. Конторович. – Наука в Сибири. - 2004. - №41 (2477). – Режим доступа: <http://www.sbras.ru/HBC/hbc.phtml?9+307+1>. - Загл. с экрана (дата обращения: 10.07.2017 г.).
64. Ефимов А.С. Состояние освоения ресурсной базы углеводородов Восточной Сибири и Дальнего Востока / А.С. Ефимов, А.А. Герт, В.С. Старосельцев // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2008. - №1. – С. 9-21.
65. Ефимов А.С. Состояние ресурсной базы углеводородов Восточной Сибири и республики Саха (Якутия), перспективы наращивания и освоения / А.С. Ефимов, Варламов, А.А. Герт, В.С. Старосельцев, В.С. Сурков // Интерэкспо Гео-Сибирь. - 2009. - Т. 3. - №1. - С. 64-69.
66. Ванкорнефть [Электронный ресурс] / ОАО «НК «Роснефть» – Режим доступа: http://www.rosneft.ru/Upstream/ProductionAndDevelopment/eastern_siberia/vankorneft. - Загл. с экрана (дата обращения: 05.02.2016 г.).
67. Губарьков А.А. Инженерно-геологические изыскания и строительство нефтепровода «Ванкорское месторождение-НПС «Пурпе» / А.А. Губарьков // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. - 2011. - №5. - С. 26-29.
68. Елашева О.М. Исследование свойств нефти Ванкорского месторождения как потенциального сырья нефтеперерабатывающих заводов Восточной площадки ОАО «НК «Роснефть» / О.М. Елашева, Т.А. Устинова, Н.А. Кадырова, Т.Ю. Анфиногенова, А.В. Румакин, Н.А. Плешакова // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. - 2013. - №6. - С. 17-20.
69. Рохманько Е.Н. Нефть ЮТ в сравнении с нефтями Ванкорского месторождения / Е.Н. Рохманько, О.М. Елашева, Н.А. Плешакова, В.Г.

- Кузнецов, В.А. Тыщенко, А.А. Пимерзин // Технологии нефти и газа. – 2011. - №1. – С. 14-19.
70. ГОСТ Р 51858-2002 Нефть. Общие технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2002. – 8 с.
71. Орловская Н.Ф. Совершенствование переработки нефтей севера Красноярского края на малых нефтеперерабатывающих заводах: монография / Н.Ф. Орловская, И.В. Надейкин, Е.Д. Агафонов. – Красноярск: Изд-во Сибирского федерального ун-та, 2013. – 136 с.
72. Краснова Т.Л. Развитие нефтепроводного транспорта в России / Т.Л. Краснова, А.В. Угренинова // Сб.: Проблемы формирования единого пространства экономического и социального развития стран СНГ. - 2014. - С. 130-137.
73. Рохманько Е.Н. Нефть Юрубчено-Тохомского месторождения / Е.Н. Рохманько, О.М. Елашева, Н.А. Плешакова, В.Г. Кузнецов, В.А. Тыщенко, А.А. Пимерзин // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и мировой опыт. – 2010. - №4. – С. 3-7.
74. «Восточно-Сибирская нефтегазовая компания» приступает к полномасштабному освоению ЮТ [Электронный ресурс] // Режим доступа: http://www.rosneft.ru/news/news_in_press/010420142.html. - Загл. с экрана (дата обращения: 02.03.2017 г.).
75. Безносков Н.В. Справочник по стратиграфии нефтегазоносных провинций СССР / Н.В. Безносков - М.: Недра, 1987. - 336 с.
76. Конторович А.Э. Нефтегазовый комплекс Восточной Сибири и Дальнего Востока: сырьевая база, перспективы развития / А.Э. Конторович, Коржубаев, С.А. Моисеев, Г.Г. Шемин, Ю.Г. Еремин, В.Т. Изаров, М.М. Мандельбаум, Б.Г. Санеев, Л.А. Платонов, А.Ф. Сафронов // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2006. - Т.5. - С. 76-82.
77. Кубарев Е.Н. Освоение минерально-сырьевой база Восточного макрорегиона на основе государственно-частного партнерства / Е.Н. Кубарев // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2008. – Т. 2. - № 2. – С. 106-109.

78. Боровиков И.С. Состояние фонда месторождений нефти и газа территорий Дальневосточного региона / И.С. Боровиков // Нефтегазовая геология. Теория и практика. - 2008. - Т. 3. - № 4. - С. 9.
79. Мочалов Р.А. Экономические аспекты освоения углеводородных ресурсов российского континентального шельфа / Р.А. Мочалов // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2014. – Т.3. - №1. – С. 127-132.
80. Павлова С.Н. Новые нефти Восточных р-нов СССР (справочник) / С.Н. Павлова, З.В. Дриацкая – М.: Изд-во «Химия», 1967. – 670 с.
81. Яценко И.Г. Изучение особенностей химического состава нефтей на территории вечной мерзлоты России / И.Г. Яценко, Ю.М. Полищук // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2010. - №2 – 90-96.
82. Нефти СССР (справочник), т. IV. Нефти Средней Азии, Казахстана, Сибири и о. Сахалин. - М.: Изд-во «Химия», 1974. - 792 с.
83. Шарапов А.Р. Сырьевые профили российских регионов и структурно-динамические типы региональных промышленных систем / А.Р. Шарапов // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия: Экономика и финансы. - 2004. - № 2. - С. 255-260.
84. Новиков А.А. Сравнительный анализ свойств нефтей месторождений Западной Сибири / А.А. Новиков, И. М. Федяева // Вестник Югорского государственного университета 2010 г. Выпуск 4 (19). - С. 81–83
85. Нефти СССР (справочник). Дополнительный том. Физико-химическая характеристика нефтей СССР. - М.: Изд-во «Химия», 1977. - 88 с.
86. Нефти СССР (справочник), т. III, Нефти Кавказа и западных районов Европейской части СССР. - М.: Изд-во «Химия», 1972. - 616 с.
87. Демиденко К.А. Нефти и газовые конденсаты России: Справочник / К.А. Демиденко. — Т. 2. Нефти Сибири — М.: ООО «ТУМА ГРУПП». Издательство «Техника», 2002. —160 с.
88. Мостовой Н. Перед тем как смешать. Методики определения сравнительной потребительской ценности нефтей / Н. Мостовой, А. Хохлов, Ю. Цодиков // Нефть России. - 2000. - № 3. - С. 39-41.

89. Комгорт М.В. Создание «Сибирской нефтяной база» в промышленной политике государства (1940-1960-е годы) / М.В. Комгорт // Вестник Челябинского государственного университета. - 2014. - №8 (337). - С. 49-57.
90. Реконструкция [Электронный ресурс] / Хабаровский нефтеперерабатывающий завод. – Режим доступа: <http://khnpz.aoil.ru/rekonstrukcziya.html>. - Загл. с экрана (дата обращения: 01.08.2017 г.).
91. Варфоломеев Д.Ф. Сырье коксования и эффективность его использования / Д.В. Варфоломеев, А.И. Стехун. — М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1987. — С. 41-42.
92. Карабасова Н.А. Зависимость количества нефтяного кокса от характеристики разведанного углеводородного сырья / Н.А. Карабасова, Г.А. Оразова, И.Р. Хайрутдинов. // Геология, география и глобальная энергия. – 2010. - №4(39). – С. 67-71.
93. Ахметов М.М. Закономерности перехода серы из смесей нефтей Западно-Казахстанского региона в сырье установки коксования и в нефтяные коксы / М.М. Ахметов, Ф.Б. Калйрлиева, А.С. Буканова, Э.Г. Теляшев, Н.Н. Карпинская // Башкирский химический журнал. - 2009. - Т.16. - № 2. – С.119-122.
94. Sawarkar A.N. Studies in coking of Arabian mix vacuum residue / A.N. Sawarkar, A.V. Pandit, J.B. Joshi // Chem. Eng. Res. Des. – 2007. – Vol. 85(4). - pp. 481-491.
95. Хайрудинов И.Р. Выбор варианта термической переработки мазута Иракской нефти / И.Р. Хайрудинов, А.А. Тихонов, А.Д. Омран, Э.Г. Теляшев // Башкирский химический журнал. - 2012. - Том 19. - №2 - С. 156-158.
96. Stekhun A.I. Vacuum Resids from Syrian and Cuban Crudes as Coker Feeds / A.I. Stekhun, D.F. Varfolomeev // Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel. – 1987. - №6. – pp. 260-261.
97. Varfolomeev D.F. Processing Heave Crudes by Delayed Coking / Varfolomeev, A.I. Stekhun // Khlmiya i Tekhnologiya Topliv i Masel. – 1984. - No. 7. - pp. 8-10.

98. Кузора И.Е. Выход продуктов при коксовании нефтяных остатков различного происхождения / И.Е. Кузора, А.И. Ёлшин, Л.Г. Сливкин, В.П. Микишев, А.И. Юшинов, В.А. Кривых // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. – № 2. – С.20-22.
99. Зольников В.В. Влияние сырья на основные качественные показатели малосернистого кокса / В.В. Зольников, Б.С. Жирнов, И.Р. Хайрутдинов // Технологии нефти и газа. - 2010. - №2. - С.7-10.
100. Зольников В.В., Жирнов Б.С., Хайрудинов И.Р. Получение малосернистого и малозольного кокса из тяжелой смолы пиролиза / В.В. Зольников, Б.С. Жирнов, И.Р. Хайрутдинов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – № 8. – С.15-17.
101. Хайрудинов И.Р. Пути увеличения производства малосернистого кокса из остатков западно-сибирских нефтей на примере ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ» / И.Р. Хайрудинов, А.А. Тихонов, С.А. Мустафина, Э.Г. Теляшев // Башкирский химический журнал. - 2009. - Т.16. - № 4 - С. 139-144.
102. ГОСТ 22898-78 Коксы нефтяные малосернистые. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов. – 2004. – 72 с.
103. Запорин В.Н. Опыт получения и оценка качества получаемых продуктов коксования тяжелых газойлей каталитического крекинга / В.Н. Запорин, Г.Г. Валявин, И.В. Ризванов, А.А. Ахметов // Нефтегазовое дело. – 2013. - №11-2. – С. 119-121.
104. Харитонов Е.Ю. Коксование тяжелых остатков различного происхождения / Е.Ю. Харитонов, А.Р. Караев, В.З. Мордкович, И.А. Маслов, А.А. Каменев, Э.Б. Митберг, И.Е. Кузора, А.И. Ёлшин // Нефтехимия. – 2007. – Т 47. – №4. - С.318-328.
105. Mimun Kh. Coking of distillate feed with added paraffin wax / Kh. Mimun, N.P. Zaitseva, E.V. Smidovich // Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel. – 1987. - №1. – pp.15-16.
106. Timofeev A.A. Commercial experience of delayed coking of cracked residues from a feedstock with a high paraffin content / A.A. Timofeev, P.K. Zmievskii,

- P.A. Derekh, M.G. Mitrofanov, V.G. Kudryashchev, L.O. Bakhtina // *Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel.* – 1970. - №9. – pp.14-17.
107. ГОСТ Р 51313-99 «Бензины автомобильные. Общие технические требования». - М.: Госстандарт России, 2005 – 5 с.
108. Зольников В.В. Расширение ресурсов сырья для производства электродного кокса / В.В. Зольников, Б.С. Жирнов, И.П. Хайрутдинов // *Нефтепереработка и нефтехимия.* - 2006. - №4. - С.14-16.
109. Wang B. Experimental investigation of secondary reactions of intermediates in delayed coking / B. Wang, J. Zhu, L.R. Wang, Q.X. Chen // *Chem Intermed.* – 2012. – V. 38. – P. 2295-2307.
110. Nchare M. Increasing liquid yield and diesel fraction in delayed coking process: mechanism of liquid formation / M. Nchare, B.X. Shen, J.L. Xu // *China Pet. Process. Petrochem.* – 2007. - Т. 3. – pp. 23-27.
111. Guo A. Co-processing of vacuum residue/fraction oil blends: Effect of fraction oils recycle on the stability of coking feedstock / A. Guo, Y. Zhoir, K. Cherr, Zh. Xue, Z. Wang, H. Song // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* – 2014. - №109. – pp. 109-115.
112. Muñoz J.A. Comparison of Correlations for Estimating Product Yields from Delayed Coking / J.A. Muñoz, R. Aguilar, L.C. Castañeda, J. Ancheyta // *Energy Fuels.* – 2013. – V. 27, № 11. – pp. 7179–7190.
113. Zaitseva N.P. Conversion of Distillate Feedstock During Coking / N.P. Zaitseva, S.M. Kapustin, N.S. Kazanskaya, E.V. Smidovich, Z.I. Syunyaev // *Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel.* – 1980. - № 4. – pp. 229-233.
114. Podlesnyi N.K. Production of Electrode from Heavy Residues from Mangyshlak Crude Oil / N.K. Podlesnyi, P.K. Zmieviskii, M.G. Mitrofanov, M.D. Shapiro, P.A. Derekh // *Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel.* – 1974. - №2. – pp. 111-113.
115. Varfolomeev D.F. Effect of Pressue on Coke Yield in Delayed Coking / D.F. Varfolomeev, A.I. Stekhuti, V.E. Fedotov // *Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel.* – 1982. - №12. – pp. 26-28.

116. Зольников В.В. Влияние повышения давления на выход и качество кокса из тяжелого газойля каталитического крекинга / В.В. Зольников, И.Р. Хайрутдинов, Б.С. Жирнов // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2006. - № 10. - С. 7-9.
117. Бояринов А.И. Методы оптимизации в химической технологии / А.И. Бояринов, В.В. Кафаров. - М.: Химия, 1975.- 575 с.
118. Прошкин С.Е. Проектные и технические решения при строительстве установки замедленного коксования / С.Е. Прошкин, Д.А. Мельчаков, И.С. Грайворонский, С.С. Косицына, В.П. Твердохлебов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. - 2012. - № 7. - С. 53-56.
119. Ахметов С.А., Гайсина А.Р. Исследование фракционного и группового углеводородных составов компонентов и товарных моторных топлив по температурным пределам кипения и плотностям / С.А. Ахметов, А.Р. Гайсина // Технологии нефти и газа. – 2009. - №3. – С. 58-64.
120. Прошкин С.Е. Комплексное исследование жидких продуктов коксования тяжелых нефтяных остатков ОАО «АНПЗ ВНК» / С.Е. Прошкин, С.С. Косицына, И.С. Грайворонский, Ф.А. Бурюкин // Журнал Сибирского федерального университета. Серия «Химия». – 2014. - Т.7. - №1 - С. 112-121.
121. Ваганов Р.А. Влияние технологических параметров на производство малосернистого кокса / Р.А. Ваганов, Ф.А. Бурюкин, С.С. Косицына // IV Международная научно-практическая конференция «Экологические проблемы нефтедобычи – 2014» Сборник докладов: сб. науч. ст. – Уфа: Изд-во «Нефтегазовое дело», 2014.– С. 103.
122. Valyavin G.G. Production of low-sulfur electrode coke from medium-sulfur petroleum resids / G.G. Valyavin, V.V. Taushev // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 1999. - V.35. - №5. – pp. 277-281.
123. Жаворонкова Н.В. Индивидуальные серосодержащие соединения бензина замедленного коксования / Н.В. Жаворонкова, П.П. Минаев, А.А. Пимерзин, В.В. Коновалов // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Технические науки. – 2011. - №4 (32). - С.181-185.

124. Rambabu N. Hydrotreating of light gas oil using a NiMo catalyst supported on activated carbon produced from fluid petroleum coke / N. Rambabu, S. Badoga, K.K. Soni, A.K. Dalai // *Petroleum Chemistry*. - 2014. – Vol. 8(2). – pp. 161-170.
125. Мельчаков Д.А. Опыт оценки внедрения природоохранных мероприятий на стадии проектирования / Д.А. Мельчаков, С.Е. Прошкин, И.С. Грайворонский, С.С. Косицына, Ф.А. Бурюкин. // Сборник II Международной научно-практической конференции «Экологические проблемы нефтедобычи. – 2012. – С. 51
126. Жаворонкова Н.В. Анализ критичных показателей качества бензина замедленного коксования и выделенных из него узких фракций / Н.В. Жаворонкова, П.П. Минаев, А.А. Пимерзин, Р.В. Плаксина, Е.В. Петрухнова, П.П. Минаев // *Нефть. Газ. Новации*. – 2011. - №1. – С. 62-65.
127. Цинько Л.П. Изучение группового углеводородного состава дистиллятных фракций коксования / Л.П. Цинько, С.М.Слущкая, М.И. Шепшелевич // *Тр. БашНИИ ИП*. - 1975. - выпуск XIII. - С. 59-64.
128. Волошин Н.Д., Ахметов С.А. Исследование процесса коксования при пониженном давлении / Н.Д. Волошин // *Химия и технология топлив и масел*. - 1985. - №3. - С. 9-10.
129. Грайворонский И.С. Улучшение качества нефтяного кокса / И.С. Грайворонский, А.П. Кинзуль, Ф.А. Бурюкин, Д.А. Мельчаков, В.П. Твердохлебов, М.А. Степанова, С.С. Косицына // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. - 2013. - № 10. - С. 13-17.
130. Прошкин С.Е. Оценка качества продуктов коксования тяжелых нефтяных остатков / С.Е. Прошкин, С.С. Косицына, Ф.А. Бурюкин // IX Научная конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». – 2012. – С. 278.
131. Кузнецов П.Н. Перспективы развития нефтегазового комплекса Красноярского края / П.Н. Кузнецов, Л.И. Кузнецова, В.П. Твердохлебов // *Журнал Сибирского федерального университета*. – 2008. – Т.1. - №2. – С. 168-180.

132. Жаворонкова Н.В. Исследование гидроочистки смесей прямогонных нефтяных фракций и бензина замедленного коксования на промышленных катализаторах / Н.В. Жаворонкова, В.В. Коновалов, П.П. Минаев, А.А. Пимерзин // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Технические науки. – 2013. - №3 (39). – С. 211-218.
133. Берг Г.А. Облагораживание бензинов от термических процессов / Г.А. Берг, Г.Г. Теляшев // Химия и технология топлив и масел. -1986. - № 9. - С. 20-23.
134. Микишев В.А. Гидроочистка бензина коксования / В.А. Микишев, Л.Г. Сливкин // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2003. - № 8. - С. 15-18.
135. Солманов П.С. Гидроочистка смесей дизельных фракций с бензином и легким газойлем коксования / П.С. Солманов, Н.М. Максимов, Ю.В. Еремина, Е.О. Жилкина, Ю.Ю. Дряглин, Н.Н. Томина // Нефтехимия. – 2013. – Т.53. - № 3. – С.199-202.
136. Логинова А.Н. Способ каталитического облагораживания продуктов термических процессов / А.Н. Логинова, М.А. Шарихина, Н.Н. Томина, Е.Л. Шафранский, А.Г. Олтырев, В.Г. Власов, М.В. Китова // Патент России 2147597. – завл. 11.11.1998. – опубл. 20.04.2000.
137. Мощенко Г.Г. Способ стабилизации бензина коксования / Г.Г. Мощенко, В.Т. Ливенцев, Б.И. Брондз, В.А. Серков, В.А. Расветалов, Л.Б. Худайдатова, И.Д. Нестеров, Е.Б. Окунев, З.М. Ахунов // Патент России 2051950. – заявл. 22.06.1994. – опубл. 10.01.1996.
138. Хавкин В.Т. О гидрогенизационной переработке нефтяных остатков / В.Т. Хавкин, Р.Г. Галиев, Л.А. Гуляева, И.А. Пугач // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2009. - №3. – С. 15-19.
139. Тереньтьев М. О гидроочистке газойля / М. Тереньтьев // Оборудование и технологии нефтегазового комплекса. – 2008. - №5. – С. 49-53.
140. Коновалов А.А. Способ получения топлива с улучшенными экологическими характеристиками / А.А. Коновалов, А.Г. Олтырев, В.В. Самсонов, О.В. Левин, А.Б. Голубев, А.А. Ламберов // Патент России 2252243. - заявл. 05.01.2004. – опубл. 20.05.2005.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Данные экспериментов по коксованию прямогонных остатков нефтей Восточной Сибири и Дальнего Востока на лабораторной и стендовой установках.

Таблица А.1 – Усредненный материальный баланс экспериментов по коксованию тяжелых нефтяных остатков исследуемых нефтей на лабораторной установке.

№ эксперимента	Температура, °С	Давление, кПа	Коэффициент рециркуляции	Выход, % масс.		
				газообразные продукты	жидкие продукты	кокс
1	2	3	4	5	6	7
Западносибирская нефть						
1	480	101,3	1	9,08	68,29	19,03
2			1,2	10,37	67,8	21,83
3			1,6	11,21	66,76	22,03
4	490		1	10,35	68,76	20,89
5			1,2	11,3	67,07	21,63
6			1,6	12,08	66,96	20,96
7	500		1	11,43	69,54	22,63
8			1,2	12,32	64,53	23,15
9			1,6	12,33	63,92	23,75
10	510		1	11,88	72,72	15,4
11			1,2	11,93	71,08	16,99
12			1,6	12,07	70,76	17,17
13	520	1	12,73	75,97	11,3	
14		1,2	14,63	73,75	11,62	
15		1,6	13,22	71,37	15,41	
16	480	210	1	11,79	67,16	21,05
17			1,2	9,44	67,13	23,43
18			1,6	8,89	67,01	24,1
19	490		1	8,96	68,59	22,45
20			1,2	9,32	67,45	23,23
21			1,6	9,55	66,38	24,07
22	500		1	5,29	70,85	23,86
23			1,2	7,30	68,70	24,0
24			1,6	7,13	68,85	24,02
25	510		1	8,34	73,13	18,53
26			1,2	8,18	72,58	19,24
27			1,6	10,39	69,51	20,1
28	520	1	15,33	71,27	13,4	
29		1,2	12,5	71,26	16,24	
30		1,6	13	70,5	16,5	
нефть Ванкорского месторождения						
1	480	101,3	1	16,77	66,81	16,42
2			1,2	18,10	65,11	16,79
3			1,6	20,86	62,01	17,13
4	490		1	18,10	65,70	16,2
5			1,2	17,38	64,30	18,32
6			1,6	17,45	62,83	19,72

1	2	3	4	5	6	7
7	500	101,3	1	13,59	68,32	18,09
8			1,2	12,61	67,57	19,82
9			1,6	14,05	65,16	20,79
10	510		1	15,87	70,28	13,85
11			1,2	13,53	69,98	16,49
12			1,6	16,26	65,89	17,85
13	520		1	15,25	72,69	12,06
14			1,2	13,4	71,40	15,2
15			1,6	16,2	67,33	16,47
16	480	210	1	16,47	64,11	16,75
17			1,2	19,42	63,58	15,29
18			1,6	17,00	61,89	17,47
19	490		1	21,11	64,81	18,84
20			1,2	14,08	63,92	19,11
21			1,6	22,00	62,59	21,73
22	500		1	15,41	66,48	18,47
23			1,2	18,11	64,78	20,29
24			1,6	17,11	63,34	21,97
25	510	1	19,55	68,34	13,86	
26		1,2	12,11	67,62	16,08	
27		1,6	20,27	65,71	18,04	
28	520	1	14,02	71,81	13,15	
29		1,2	14,17	70,52	15,83	
30		1,6	15,31	68,44	17,13	
Нефть Юрубчено-Тохомского месторождения						
1	480	101,3	1	18,37	69,15	12,48
2			1,2	19,44	67,53	13,03
3			1,6	18,19	66,89	14,92
4	490		1	14,53	72,52	12,95
5			1,2	16,42	70,12	13,46
6			1,6	15,31	69,78	14,91
7	500		1	14,87	72,15	12,98
8			1,2	15,12	70,48	14,4
9			1,6	15,19	69,78	15,03
10	510	1	17,26	72,7	10,04	
11		1,2	17,19	71,2	11,61	
12		1,6	15,35	71,76	12,89	
13	520	1	14,36	76,39	9,25	
14		1,2	13,41	75,73	10,86	
15		1,6	13,24	74,7	12,06	
16	480	210	1	19,96	67,76	12,28
17			1,2	21,17	65,3	13,53
18			1,6	18,86	64,79	16,35
19	490		1	16,59	68,79	14,62
20			1,2	17,2	67,68	15,12
21			1,6	17,66	65,97	16,37

1	2	3	4	5	6	7
22	500	210	1	14,93	71,82	13,25
23			1,2	13,96	70,69	15,35
24			1,6	19,13	64,63	16,24
25	510		1	14,08	73,63	12,29
26			1,2	15,83	71,63	12,54
27			1,6	16,03	70,14	13,83
28	520		1	15,42	74,41	10,17
29			1,2	14,48	73,76	11,76
30			1,6	16,08	71,33	12,59
Смесь сахалинских нефтей						
1	480	101,3	1	9,92	67,54	22,54
2			1,2	10,09	66,15	23,76
3			1,6	10,13	65,01	24,86
4	490		1	10,62	68,34	21,04
5			1,2	11,92	66,24	21,84
6			1,6	11,69	65,01	23,3
7	500		1	11,79	70,25	17,96
8			1,2	10,6	69,55	19,85
9			1,6	10,37	68	21,63
10	510		1	13,06	71,23	15,71
11			1,2	12,58	70,47	16,95
12			1,6	9,06	70,27	20,67
13	520		1	13,8	72,43	13,77
14			1,2	12,79	71,59	15,62
15			1,6	12,35	71,21	16,44
16	480		1	10,26	66,84	22,9
17			1,2	10,85	64,55	24,6
18			1,6	11,5	63,25	25,25
19	490	1	10,52	67,7	21,78	
20		1,2	11,75	65,47	22,78	
21		1,6	13,8	63,22	22,98	
22	500	1	12,19	68,63	19,18	
23		1,2	13,78	67,44	18,78	
24		1,6	13,58	65,33	21,09	
25	510	1	12,47	70,72	16,81	
26		1,2	13,58	68,73	17,69	
27		1,6	13,67	67,9	18,43	
28	520	1	12,54	71,97	15,49	
29		1,2	11,96	71,09	16,95	
30		1,6	14	68,23	17,77	

Таблица А.2 - Усредненный материальный баланс экспериментов по коксованию тяжелых нефтяных остатков исследуемых нефтей на стендовой установке.

№ эксперимента	Температура коксования, °С	Давление коксования, кПа	Коэффициент рециркуляции	Выход, %		
				газообразные продукты	жидкие продукты	кокс
Западносибирская нефть						
1а	490	101,3	1	17,83	67,52	14,65
2а			1,5	17,99	65,48	16,53
3а	510		1	19,12	68,86	12,02
4а			1,5	15,84	68,91	15,25
5а	490	210	1	18,18	65,39	16,43
6а			1,5	16,51	63,24	20,25
7а	510		1	19,84	64,88	15,28
8а			1,5	18,83	62,93	18,24
нефть Ванкорского месторождения						
1а	490	101,3	1	18,45	65,37	16,18
2а			1,5	16,2	64,05	19,75
3а	510		1	18,74	66,74	14,52
4а			1,5	18,4	63,14	18,46
5а	490	210	1	18,64	64,13	17,23
6а			1,5	15,47	63,58	20,95
7а	510		1	18,03	65,34	16,63
8а			1,5	19,79	61,92	18,29
Нефть Юрубчено-Тохомского месторождения						
1а	490	101,3	1	19,23	68,75	12,02
2а			1,5	17,15	68,48	14,37
3а	510		1	19,11	69,69	11,2
4а			1,5	17,62	68,63	13,75
5а	490	210	1	17,86	67,54	14,6
6а			1,5	17,69	65,69	16,62
7а	510		1	17,49	68,61	13,9
8а			1,5	18,46	66,68	14,86
Смесь сахалинских нефтей						
1а	490	101,3	1	17,84	64,52	17,64
2а			1,5	13,73	63,81	22,46
3а	510		1	18,28	65,85	15,87
4а			1,5	16,79	62,72	20,49
5а	490	210	1	17,11	63,13	19,76
6а			1,5	14,07	62,88	23,05
7а	510		1	19,48	62,24	18,28
8а			1,5	13,46	63,11	23,43

Таблица А.3 – Результаты определения фракционного состава жидких продуктов коксования тяжелых нефтяных остатков на лабораторной установке, полученных из исследуемых нефтей

№ эксперимента*	Исходная нефть											
	Западносибирская нефть			Нефть Ванкорского месторождения			Нефть Юрубчено-Тохомского месторождения			Смесь сахалинских нефтей		
	Выход бензиновой фракции (н.к. - 180 °С)	Выход фракции легкого газойля (180 - 350 °С)	Выход фракции тяжелого газойля (350 °С- к.к.)	Выход бензиновой фракции (н.к. - 180 °С)	Выход фракции легкого газойля (180 - 350 °С)	Выход фракции тяжелого газойля (350 °С- к.к.)	Выход бензиновой фракции (н.к. - 180 °С)	Выход фракции легкого газойля (180 - 350 °С)	Выход фракции тяжелого газойля (350 °С- к.к.)	Выход бензиновой фракции (н.к. - 180 °С)	Выход фракции легкого газойля (180 - 350 °С)	Выход фракции тяжелого газойля (350 °С- к.к.)
1	12,2	43,3	44,5	12,00	37,50	50,50	14,10	41,30	44,60	9,10	32,00	58,90
2	12,3	42,8	44,9	12,30	35,90	51,80	14,00	40,80	45,20	9,30	30,10	60,60
3	12,7	39,6	47,7	12,70	34,60	52,70	14,30	39,40	46,30	9,60	28,50	61,90
4	12,5	44,7	42,8	12,10	38,50	49,40	14,10	40,90	45,00	9,80	33,60	56,60
5	12,6	41,5	45,9	12,50	36,90	50,60	14,40	42,10	43,50	9,90	32,80	57,30
6	13	38,9	48,1	12,80	36,10	51,10	14,60	37,50	47,90	10,10	30,50	59,40
7	12,6	43,9	43,5	12,50	38,30	49,20	14,30	42,20	43,50	10,10	33,40	56,50
8	12,9	42,8	44,3	12,90	37,90	49,20	14,50	41,50	44,00	10,20	33,10	56,70
9	13,3	42,1	44,6	13,20	35,60	51,20	14,90	41,00	44,10	10,40	32,90	56,70
10	13,2	45,3	41,5	12,70	40,40	46,90	14,30	43,60	42,10	10,20	36,90	52,90
11	12,8	43,6	43,6	13,20	38,60	48,20	14,70	42,60	42,70	10,40	35,10	54,50
12	13,3	42,7	44	13,50	36,20	50,30	15,00	41,70	43,30	10,50	31,70	57,80
13	13,1	45,6	41,3	12,80	39,90	47,30	14,70	43,50	41,80	10,50	38,20	51,30
14	13,5	44,6	41,9	13,30	38,60	48,10	14,90	42,40	42,70	10,60	34,80	54,60
15	13,8	43,5	42,7	13,70	36,40	49,90	15,00	41,60	43,40	11,00	34,50	54,50
16	12	48,4	39,6	12,60	38,50	48,90	14,30	39,80	45,90	9,80	34,50	55,70
17	12,4	47,6	40	12,70	37,80	49,50	14,30	42,40	43,30	9,70	32,40	57,90
18	12,8	45,2	42	12,80	38,10	49,10	14,80	38,60	46,60	9,60	30,80	59,60
19	12,8	51	36,2	12,80	39,20	48,00	14,20	42,60	43,20	10,00	34,20	55,80
20	13,3	46,8	39,9	13,00	37,60	49,40	14,40	44,20	41,40	9,90	31,30	58,80
21	13,3	42,6	44,1	13,30	35,20	51,50	14,90	39,40	45,70	9,80	32,80	57,40
22	13,2	50,1	36,7	12,70	40,20	47,10	14,40	46,90	38,70	10,00	37,20	52,80
23	13,5	48,7	37,8	12,90	38,60	48,50	14,50	45,10	40,40	10,30	36,40	53,30
24	13,6	46,1	40,3	13,10	36,10	50,80	14,90	43,70	41,40	10,40	36,90	52,70
25	13,5	50,2	36,3	13,00	42,80	44,20	14,70	47,30	38,00	10,20	39,80	50,00
26	13,9	47,1	39	13,10	39,10	47,80	14,90	45,90	39,20	10,60	38,80	50,60
27	14,1	42,3	43,6	13,30	37,60	49,10	15,20	43,40	41,40	10,80	37,40	51,80
28	13,3	47,8	38,9	13,50	42,30	44,20	14,90	48,20	36,90	10,60	40,80	48,60
29	13,8	45,6	40,6	13,70	40,80	45,50	15,10	46,20	38,70	10,70	38,90	50,40
30	14,1	43,4	42,5	14,60	38,20	47,20	15,20	44,10	40,70	10,90	36,10	53,00

* - технологические параметры для проведения экспериментов представлены в таблице А.1.

Таблица А.4 - Результаты определения фракционного состава жидких продуктов коксования гудрона исследуемых нефтей на стендовой установке.

№ эксперимента*	Исходная нефть											
	Западносибирская нефть			Нефть Ванкорского месторождения			Нефть Юрубчено-Тохомского месторождения			Смесь сахалинских нефтей		
	Выход бензиновой фракции (н.к. - 180 °С)	Выход фракции легкого газойля (180 -350 °С)	Выход фракции тяжелого газойля (350 °С- к.к.)	Выход бензиновой фракции (н.к. - 180 °С)	Выход фракции легкого газойля (180 -350 °С)	Выход фракции тяжелого газойля (350 °С- к.к.)	Выход бензиновой фракции (н.к. - 180 °С)	Выход фракции легкого газойля (180 -350 °С)	Выход фракции тяжелого газойля (350 °С- к.к.)	Выход бензиновой фракции (н.к. - 180 °С)	Выход фракции легкого газойля (180 -350 °С)	Выход фракции тяжелого газойля (350 °С- к.к.)
1а	12,5	43,1	44,4	12,1	48,8	39,1	13,6	41,4	45,1	8,2	34,8	57,0
2а	13,1	42,8	44,1	11,9	50,1	38,0	13,2	42,6	44,2	8,8	33,1	58,2
3а	12,9	44,6	42,5	12,4	50,1	37,5	14,0	44,1	41,9	10,7	35,22	54,08
4а	13,0	45,2	41,8	12,6	49,9	37,5	13,9	45,8	40,3	10,5	34,6	54,9
5а	12,8	44,6	42,6	11,7	50,6	37,7	13,7	42,8	43,5	9,4	29,9	60,7
6а	13,3	45,3	41,4	11,9	51,2	36,9	15,3	43,1	41,6	10,2	28,2	61,8
7а	13,2	45,7	41,1	12,2	52,7	35,1	13,9	42,6	43,5	11,02	32,48	56,5
8а	13,4	45,6	41,0	12,0	53,5	34,5	14,3	41,1	44,6	10,1	32,2	57,7

* - технологические параметры для проведения экспериментов представлены в таблице А.1.

Таблица А.5 – Результаты определения группового углеводородного состава бензинов коксования гудрона исследуемых нефтей на лабораторной установке.

№ эксперимента*	Содержание в бензиновой фракции, % об.						Содержание во фракции легкого газойля, % об.		
	алканы	i-алканы	алкены	нафтены	арены	прочее	парафины	олефины	ароматические УВ
Западносибирская нефть									
1	23,8532	16,5884	37,6021	10,8435	4,3254	3,0546	60,16	9,11	25,6
2	22,3516	17,2356	36,5328	11,1153	4,5126	6,2157	57,34	7,44	28,98
3	20,1568	18,5691	35,4785	11,5369	4,7582	7,5269	54,17	6,57	29,97
4	22,6486	15,0819	38,6266	11,9524	5,3744	5,8205	58,84	10,93	27,31
5	20,3684	16,5247	38,5692	11,5696	5,3964	7,5786	56,03	9,52	31,41
6	18,6953	15,2368	39,2132	12,1235	5,5821	11,7752	54,86	7,36	33,69
7	21,4208	14,7502	39,1222	10,6118	4,3808	10,2098	57,03	11,67	31,3
8	16,5684	15,2418	38,5623	13,9249	5,3684	10,3273	53,05	13,19	33,76
9	14,63784	15,2369	36,5871	14,8893	6,9116	9,1112	48,8	14,14	37,06
10	11,6981	16,7597	40,9963	16,4912	6,5338	10,9151	52,17	13,85	36,9
11	11,3584	18,5693	38,5692	16,6349	7,2358	9,6688	50,79	12,56	39,69
12	8,6523	19,5684	37,4521	16,7428	7,6742	11,8838	50,69	11,45	41,95
13	7,9718	18,8021	34,4784	18,9132	11,1426	8,6919	48,29	14,24	42,6
14	7,15689	19,5684	33,6262	19,6358	10,9584	9,0543	47,63	13,68	44,93
15	6,8347	20,1368	33,1475	20,5563	10,0025	9,3222	47,73	15,86	45,7
16	22,1235	17,0122	32,5214	12,8453	5,2361	0,3297	58,42	9,55	25,73
17	20,3568	16,5847	31,8692	12,9688	5,2641	2,7100	54,90	8,45	30,12
18	18,6532	17,5693	28,4569	13,5684	5,3699	3,8829	54,27	8,38	33,3
19	21,0146	16,3451	33,7282	11,5872	5,5312	7,6179	54,71	9,06	30,37
20	18,5742	17,5632	32,0698	12,1361	5,7852	7,1872	53,83	9,68	33,53
21	16,5428	19,5624	30,8759	13,0025	5,8861	8,4080	53,82	10,7	35,53
22	14,1355	19,9531	36,6267	14,2587	7,9233	7,1027	53,91	10,87	35,22
23	12,5684	20,5352	36,2367	15,3464	8,3571	6,9562	52,93	10,64	36,43
24	11,5897	21,5846	35,1144	15,8763	8,5249	7,3101	53,36	11,06	35,58
25	10,0458	18,2367	37,904	15,3276	9,7863	12,8754	51,47	14,92	39,47
26	9,6532	19,6351	38,7541	16,0235	9,9357	12,6827	51,18	12,64	39,14
27	8,5486	20,5368	36,5982	16,8546	10,0236	13,1605	47,84	10,65	41,46
28	7,9956	19,9562	42,4532	19,2252	10,6486	9,6530	52,17	15,85	38,28
29	7,1213	21,568	42,1156	20,6981	10,8659	7,8775	50,84	14,98	40,71
30	5,6374	22,5644	40,9563	21,7564	11,2547	10,3302	47	12,43	44,62
Нефть Ванкорского месторождения									
1	30,751	16,0453	32,6623	7,2565	3,3712	9,9137	49,65	21,53	28,82
2	27,4563	17,5623	30,658	7,5631	4,2351	12,5252	46,7	21,04	32,26
3	25,4631	17,5692	29,5369	8,1256	5,6384	13,6668	45,75	19,94	34,31
4	27,5677	17,8715	33,4389	8,5244	7,7021	4,8954	48,89	18,32	32,79
5	25,8621	18,5326	31,2569	8,6003	6,9582	8,7899	39,2	27,3	33,5
6	23,2301	18,0025	30,2563	8,8955	7,1258	12,4898	41,79	22,37	35,84

№ экспе риме нта*	Содержание в бензиновой фракции, % об.						Содержание во фракции легкого газойля, % об.		
	алканы	i-алканы	алкены	нафтены	арены	прочее	парафины	олефины	ароматические УВ
7	23,8572	18,5191	33,8166	9,4111	7,8294	6,5666	43,03	21,43	35,54
8	22,143	18,5234	30,1255	9,657	7,9635	11,5876	38,6	23,71	37,69
9	21,4253	19,5231	29,8587	9,8562	8,0125	11,3242	40,82	15,66	43,52
10	21,6347	19,3713	34,9252	10,2098	7,9026	5,9564	42,97	17,27	39,76
11	18,563	19,5353	32,5692	10,0025	8,2369	11,0931	34,69	23,48	41,83
12	17,4523	20,5696	30,2694	10,5682	8,2145	12,9260	33,99	18,65	47,36
13	18,519	19,0061	36,3006	10,0728	8,069	8,0325	35,24	20,05	44,71
14	16,2352	20,5632	33,3659	10,1256	8,3621	11,3480	33,6	19,02	47,38
15	15,2475	20,1547	31,2564	10,3589	8,5002	14,4823	28,24	22,55	49,21
16	30,2212	18,5466	31,4272	8,4172	3,0129	8,3749	46,43	23,56	30,01
17	27,5963	19,5324	28,5963	9,1213	4,5218	10,6319	44,5	19,57	35,93
18	25,4631	21,5474	25,639	9,6585	4,7856	12,9064	42,15	22,15	35,7
19	28,9738	19,5704	32,8145	10,2807	5,2951	3,0655	45,54	21,43	33,03
20	25,4851	20,5632	30,2698	10,3664	5,4562	7,8593	41,98	14,69	43,33
21	22,1536	22,1547	29,5475	10,5879	5,6921	9,8642	38,15	25,79	36,06
22	26,4613	19,6484	33,8026	10,5002	6,8762	2,7113	44,33	21,61	34,06
23	24,5869	20,3586	31,2568	10,8569	6,6953	6,2455	36,56	19,98	43,46
24	22,2233	22,5647	27,5641	11,23658	7,2541	9,1572	33,81	25,6	40,59
25	22,1374	20,4105	34,7956	11,0694	8,6359	2,9512	41,36	22,34	36,3
26	21,0523	21,5843	31,2534	11,1256	8,8856	6,0988	35,96	19,07	44,97
27	20,5874	22,5963	28,5632	11,2369	9,2532	7,7630	33,46	19,84	46,7
28	19,4813	21,5456	35,4212	11,5374	8,966	3,0485	41,16	20,26	38,58
29	16,5932	21,7542	33,2215	11,7589	9,5622	7,1100	27,96	22,37	49,67
30	14,2569	23,5692	30,2562	12,8569	10,2357	8,8251	31,99	20,38	47,63
Нефть Юрубчено-Тохомского месторождения									
1	33,565	17,3753	32,1481	3,5959	1,2258	12,0899	60,18	15,96	23,86
2	31,0256	18,5234	30,256	3,6258	1,2525	15,3167	59,76	17,63	22,61
3	28,4512	18,2697	27,4563	4,5214	1,5631	19,7383	58,67	14,58	26,75
4	31,2268	19,8799	33,434	4,9514	2,8722	7,6357	60,79	11,32	27,89
5	28,4159	19,25478	31,2485	5,0201	2,6878	13,3729	55,36	16,63	28,01
6	26,1547	19,53689	28,5471	5,2364	2,9635	17,5614	51,92	18,56	29,52
7	30,9978	20,4757	33,9347	5,8208	4,0414	4,7296	56,7	14,64	28,66
8	28,1356	21,56328	30,1269	6,0236	4,5369	9,6137	52,57	16,39	31,04
9	25,1427	21,86952	27,4512	6,3254	4,5251	14,6861	50,57	15,44	33,99
10	27,9054	20,8879	38,0469	7,7405	3,6098	1,8095	53,66	16,09	30,25
11	24,3636	22,369	35,1247	7,8749	4,1258	6,1420	51,85	10,69	37,46
12	24,2358	21,8596	31,2625	7,8965	4,4647	10,2809	46,63	9,79	43,58
13	24,0826	21,1333	40,2624	7,4811	4,7055	2,3351	50,67	16,42	32,91
14	21,536	22,0362	37,4152	7,8695	4,8896	6,2535	47,05	11,78	41,17
15	22,3691	22,3659	34,1269	8,25314	5,246	7,6390	42,06	10,59	47,35

№ экспе риме нта*	Содержание в бензиновой фракции, % об.						Содержание во фракции легкого газойля, % об.		
	алканы	i-алканы	алкены	нафтены	арены	прочее	парафины	олефины	ароматические УВ
16	33,7487	18,1705	29,7926	4,6723	3,3245	10,2914	64,95	5,88	29,17
17	30,0256	19,2547	27,4151	5,0123	3,2569	15,0354	56,47	17,15	26,38
18	27,1569	20,1245	24,3124	5,6987	4,01	18,6975	56,2	13,04	30,76
19	30,3711	20,0693	30,188	7,7244	4,3509	7,2963	58,24	9,38	32,38
20	26,5471	21,2356	27,45123	8,2015	4,2585	12,3061	52,32	14,86	32,82
21	24,1532	22,5142	24,1263	8,5231	4,5632	16,1200	43,25	20,41	36,34
22	26,7889	22,8672	31,6074	9,7584	5,4508	3,5273	55,78	10,92	33,3
23	22,5631	23,3658	26,2514	9,8654	5,5621	12,3922	51,68	10,52	37,8
24	19,5841	24,1656	23,2156	10,2361	5,7845	17,0141	49,51	9,1	41,39
25	21,2441	23,5256	33,1546	10,374	6,9967	4,7050	53,25	12,38	34,37
26	18,5412	24,58741	29,4563	10,5247	7,2365	9,6539	49,82	4,44	45,74
27	16,2354	26,3536	26,2541	10,7548	7,65854	12,7436	44,37	12,92	42,71
28	19,5717	24,131	35,2811	11,495	8,2076	1,3136	48,44	12,4	39,16
29	16,4712	25,3261	33,3258	11,9654	8,3621	4,5494	45,18	8,36	46,46
30	14,5236	25,4126	29,5687	12,5432	8,6542	9,2977	42,02	12,9	45,08
Смесь сахалинских нефтей									
1	19,1586	17,8655	24,9396	14,0465	7,7268	16,8336	45,79	21,96	32,25
2	18,5624	17,9652	24,8563	15,2565	7,9563	15,3964	41,37	23,15	35,48
3	17,4523	18,5231	22,1564	16,0287	8,253	17,6030	40,04	22,35	37,61
4	18,4935	18,0692	25,6645	19,1784	7,6742	6,9373	37,48	27,5	35,02
5	17,9563	18,2514	24,6631	19,5689	7,8563	7,0241	37,91	25,37	36,72
6	17,4251	19,5864	24,5684	21,2475	7,9563	4,8157	34,9	25,51	39,59
7	16,9128	18,1046	27,6315	21,5848	8,808	3,5155	35,83	28,52	35,65
8	16,8542	18,3526	26,5421	22,3605	8,9254	3,3428	29,24	33,26	37,5
9	16,1123	19,5547	25,6241	23,0697	9,2136	2,6735	26,49	33,22	40,29
10	15,1886	19,1413	27,9556	22,6999	9,2645	2,0535	32,4	29,63	37,97
11	14,3521	21,5342	26,5395	23,8547	9,3564	0,4560	27,42	32,82	39,76
12	13,0075	20,9856	26,416	24,5693	9,5486	1,4569	23,92	29,34	46,74
13	10,2056	21,1504	28,9333	23,2253	10,6278	4,1273	26,69	28,8	44,51
14	9,2525	21,3628	28,4613	25,418	11,7564	3,7490	26,59	30,8	42,61
15	8,4123	22,5214	28,1211	24,9683	12,5362	3,4407	22,67	29,99	47,34
16	18,9087	17,3235	23,6758	17,521	7,1562	15,4148	46,9	21,95	31,15
17	17,4235	17,5632	23,1333	18,5472	7,9632	15,3696	45,87	19,86	34,27
18	16,3521	17,9523	22,8563	19,2322	8,2365	15,3706	44,03	23,02	32,95
19	18,03	19,5416	25,0749	19,5226	11,6571	6,1738	38,34	23,85	37,81
20	17,8652	19,6254	24,1352	20,1442	12,5362	5,6938	33,21	28,64	38,15
21	17,452	19,8563	23,6552	21,5859	12,3569	5,0937	33,65	27,57	38,78
22	15,1649	20,7957	26,4132	19,2573	12,2508	6,1181	34,78	26,02	39,2
23	16,2142	21,5241	24,1236	20,1587	12,5478	5,4316	27,14	27,74	45,12
24	15,4875	22,5621	23,6953	21,4875	12,9657	3,8019	35,76	15,87	48,37

№ экспе риме нта*	Содержание в бензиновой фракции, % об.						Содержание во фракции легкого газойля, % об.		
	алканы	i-алканы	алкены	нафтены	арены	прочее	парафины	олефины	ароматические УВ
25	12,6913	21,426	27,7255	21,3202	12,9611	3,8759	34,43	15,24	50,33
26	11,8547	22,1443	27,3584	22,0365	13,2635	3,3426	20,84	30,76	48,4
27	10,2354	22,6321	26,1463	23,5968	13,5647	3,8247	22,83	26,82	50,35
28	9,7432	23,2234	30,385	22,5799	12,3581	1,7104	31,77	17,43	50,8
29	8,6547	23,9654	29,9621	23,4736	12,7546	1,1896	20,6	28,17	51,23
30	7,5234	24,3523	28,5633	24,5618	12,9658	2,0334	21,44	26,86	51,7

* - технологические параметры для проведения экспериментов представлены в таблице А.1

Таблица А.6 - Результаты определения группового углеводородного состава бензинов коксования, полученных из тяжелых нефтяных остатков исследуемых нефтей на стендовой установке

№ эксперимента*	Содержание в бензиновой фракции, % масс.						Содержание во фракции легкого газойля, % об.		
	алканы	i-налканы	алкены	нафтены	арены	прочее	алканы	алкены	ароматические УВ
Западносибирская нефть									
1а	23,0144	16,8778	35,4238	10,4363	5,1522	9,0955	62,32	10,89	26,79
2а	20,0122	17,2309	34,2088	11,4508	4,7714	12,3259	59,62	11,49	28,89
3а	18,0122	17,8858	34,0281	11,9968	6,274	11,8031	57,42	12,00	30,58
4а	16,6793	18,3485	37,8465	13,1401	9,5104	4,4752	59,00	13,35	27,65
5а	19,6647	17,5685	36,5757	12,2073	9,5815	4,4023	54,80	10,53	34,66
6а	18,5417	19,2178	34,5619	12,6255	10,3739	4,6792	51,88	10,66	37,46
7а	16,9852	19,0395	36,0775	12,9749	9,4853	5,4376	48,74	11,28	39,98
8а	14,3368	18,2395	33,2111	18,2173	10,7751	5,2202	46,93	12,52	40,55
Нефть Ванкорского месторождения									
1а	29,3218	16,056	19,1732	8,7112	7,4968	19,241	49,42	20,68	29,91
2а	18,9801	18,3286	16,3841	10,7136	8,449	27,1446	48,34	19,84	31,82
3а	24,1779	18,6463	21,3993	8,8801	8,1039	18,7925	44,08	22,26	33,66
4а	14,4233	20,0483	18,059	11,7063	9,0326	26,7305	42,87	17,14	39,99
5а	28,698	19,627	20,6542	9,1454	8,3473	13,5281	40,28	21,54	38,19
6а	20,7156	19,8905	20,5426	11,6137	9,2382	17,9994	39,76	18,81	41,43
7а	18,8697	20,7935	22,5585	12,1077	10,0437	15,6269	36,21	21,70	42,09
8а	14,8937	21,9615	19,2389	11,6689	10,0827	22,1543	34,80	19,63	45,57
Нефть Юрубчено-Тохомского месторождения									
1а	32,2414	18,538	28,2749	3,1325	2,0693	15,7439	61,5366	11,9713	26,4921
2а	26,3871	19,0199	27,4671	5,3375	2,5702	19,2182	55,5803	16,402	28,0177
3а	27,8088	18,9612	33,4632	4,9999	3,0822	11,6847	57,3482	11,9114	30,7404
4а	20,1792	20,9946	30,7696	7,907	4,2337	15,9159	53,9724	11,8476	34,18
5а	23,4646	19,2869	29,0996	7,1532	4,3268	16,6689	51,6264	13,5681	34,8055
6а	22,5536	20,9457	28,4731	10,0865	5,0605	12,8806	49,1809	11,1316	39,6875
7а	20,3519	20,4069	34,6901	9,5295	4,4597	10,5619	47,3583	11,1629	41,4788
8а	17,5179	21,7612	30,369	10,888	6,2246	13,2393	42,7713	12,0874	45,1413
Смесь сахалинских нефтей									
1а	18,7592	18,2872	24,4863	14,8313	7,6282	16,0078	46,2176	20,9922	32,7902
2а	16,6216	19,9054	22,6577	15,9994	9,1223	15,6936	42,6708	21,9439	35,3853
3а	16,8757	18,8126	27,8932	17,0245	8,719	10,675	42,9608	18,6358	38,4034
4а	14,9751	20,5622	25,2668	21,9666	10,7372	6,4921	38,8691	21,0903	40,0406
5а	14,398	20,2404	25,2145	19,0007	10,3362	10,8102	38,5912	22,6478	38,761
6а	12,8684	21,0348	23,3853	21,4824	12,2394	8,9897	36,1045	20,2151	43,6804
7а	13,4237	21,6051	28,2068	20,7393	11,13	4,8951	39,1686	18,7743	42,0571
8а	10,6821	22,2976	26,6801	23,2668	11,938	5,1354	34,3542	20,3649	45,2809

* - технологические параметры для проведения экспериментов представлены в таблице А.1

Таблица А.7 – Результаты определения массовой доли общей серы во фракциях жидких продуктов коксования, полученных из тяжелых нефтяных остатков исследуемых нефтей на лабораторной установке

№ эксперимента *	Западносибирская нефть			Нефть Ванкорского месторождения			Нефть Юрубчено-Тохомского месторождения			Смесь сахалинских нефтей		
	Содержание серы в бензиновой фракции (н.к. - 180 °С), % масс.	Содержание серы во фракции легкого газойля (180 - 350 °С), % масс.	Содержание серы во фракции тяжелого газойля (350 °С- к.к.), % масс.	Содержание серы в бензиновой фракции (н.к. - 180 °С), % масс.	Содержание серы во фракции легкого газойля (180 - 350 °С), % масс.	Содержание серы во фракции тяжелого газойля (350 °С- к.к.), % масс.	Содержание серы в бензиновой фракции (н.к. - 180 °С), % масс.	Содержание серы во фракции легкого газойля (180 - 350 °С), % масс.	Содержание серы во фракции тяжелого газойля (350 °С- к.к.), % масс.	Содержание серы в бензиновой фракции (н.к. - 180 °С), % масс.	Содержание серы во фракции легкого газойля (180 - 350 °С), % масс.	Содержание серы во фракции тяжелого газойля (350 °С- к.к.), % масс.
1	0,42	1,76	1,91	0,04	0,25	0,56	0,05	0,28	0,84	0,18	0,72	1,21
2	0,38	1,53	1,8	0,04	0,15	0,71	0,05	0,28	0,71	0,18	0,72	1,04
3	0,35	1,4	1,65	0,03	0,17	0,64	0,04	0,28	0,71	0,15	0,67	1,07
4	0,43	1,8	1,87	0,05	0,16	0,58	0,06	0,25	0,82	0,19	0,60	1,11
5	0,41	1,44	1,63	0,04	0,22	0,54	0,06	0,29	0,61	0,18	0,60	1,11
6	0,36	1,17	1,61	0,03	0,17	0,55	0,05	0,22	0,67	0,17	0,53	1,07
7	0,4	1,88	1,85	0,03	0,18	0,55	0,06	0,22	0,73	0,18	0,81	1,18
8	0,38	1,39	1,61	0,03	0,17	0,52	0,05	0,23	0,60	0,17	0,60	1,15
9	0,29	1,18	1,64	0,03	0,12	0,53	0,04	0,18	0,51	0,15	0,53	1,04
10	0,39	1,59	1,74	0,04	0,17	0,77	0,07	0,28	0,70	0,21	0,58	1,10
11	0,37	1,69	1,75	0,03	0,23	0,53	0,06	0,29	0,67	0,19	0,77	1,06
12	0,33	1,21	1,63	0,03	0,16	0,50	0,05	0,24	0,53	0,16	0,66	1,02
13	0,41	1,49	1,93	0,05	0,25	0,57	0,06	0,23	0,68	0,17	0,59	1,25
14	0,36	1,23	1,7	0,04	0,16	0,67	0,05	0,21	0,72	0,15	0,60	1,00
15	0,34	1,11	1,68	0,03	0,12	0,57	0,05	0,24	0,65	0,13	0,68	0,99
16	0,39	1,97	1,66	0,06	0,17	0,55	0,05	0,34	0,61	0,19	0,65	1,03
17	0,36	1,31	1,63	0,04	0,18	0,44	0,05	0,21	0,65	0,18	0,54	1,01
18	0,31	1,34	1,62	0,03	0,17	0,40	0,04	0,20	0,61	0,16	0,45	1,10
19	0,42	1,86	1,92	0,05	0,22	0,61	0,06	0,23	0,81	0,21	0,64	1,29
20	0,41	1,46	1,61	0,03	0,18	0,56	0,05	0,21	0,79	0,19	0,62	1,20
21	0,38	1,23	1,68	0,03	0,12	0,48	0,04	0,27	0,80	0,17	0,44	1,02
22	0,4	1,86	1,85	0,04	0,18	0,58	0,06	0,35	0,80	0,21	0,84	1,02
23	0,36	1,48	1,74	0,04	0,19	0,47	0,05	0,26	0,67	0,19	0,82	1,05
24	0,31	1,59	1,69	0,03	0,16	0,45	0,05	0,18	0,54	0,16	0,71	0,96
25	0,46	1,98	1,74	0,05	0,18	0,64	0,06	0,30	0,89	0,20	0,80	1,26
26	0,42	1,46	1,73	0,03	0,21	0,61	0,06	0,21	0,64	0,17	0,72	1,12
27	0,37	1,15	1,68	0,03	0,16	0,56	0,04	0,19	0,63	0,16	0,70	1,08
28	0,44	1,6	1,71	0,04	0,22	0,76	0,07	0,32	0,62	0,20	0,82	1,13
29	0,38	1,36	1,67	0,04	0,17	0,73	0,05	0,28	0,68	0,18	0,76	1,14
30	0,33	1,46	1,62	0,03	0,17	0,59	0,04	0,24	0,62	0,17	0,55	0,97

* - технологические параметры для проведения экспериментов представлены в таблице А.1

Таблица А.8 - Результаты определения массовой доли общей серы во фракциях жидких продуктов коксования, полученных из тяжелых нефтяных остатков исследуемых нефтей на стендовой установке

№ эксперимента	Исходная нефть											
	Западносибирская нефть			Нефть Ванкорского месторождения			Нефть Юрубчено-Тохомского месторождения			Смесь сахалинских нефтей		
	Содержание серы в бензиновой фракции (н.к. - 180 °С), % масс.	Содержание серы во фракции легкого газойля (180 -350 °С), % масс.	Содержание серы во фракции тяжелого газойля (350 °С- к.к.), % масс.	Содержание серы в бензиновой фракции (н.к. - 180 °С), % масс.	Содержание серы во фракции легкого газойля (180 -350 °С), % масс.	Содержание серы во фракции тяжелого газойля (350 °С- к.к.), % масс.	Содержание серы в бензиновой фракции (н.к. - 180 °С), % масс.	Содержание серы во фракции легкого газойля (180 -350 °С), % масс.	Содержание серы во фракции тяжелого газойля (350 °С- к.к.), % масс.	Содержание серы в бензиновой фракции (н.к. - 180 °С), % масс.	Содержание серы во фракции легкого газойля (180 -350 °С), % масс.	Содержание серы во фракции тяжелого газойля (350 °С- к.к.), % масс.
1*	0,33	1,47	1,76	0,02	0,19	0,59	0,08	0,26	0,84	0,16	0,39	1,27
2*	0,44	1,38	1,65	0,02	0,2	0,67	0,06	0,25	0,65	0,16	0,44	1,29
3*	0,42	1,45	1,8	0,05	0,17	0,71	0,05	0,24	0,85	0,14	0,61	1,24
4*	0,4	1,58	1,7	0,05	0,14	0,64	0,04	0,21	0,78	0,13	0,58	1,27
5*	0,41	1,39	1,76	0,03	0,22	0,64	0,05	0,22	0,67	0,18	0,42	1,17
6*	0,48	1,41	1,92	0,04	0,18	0,54	0,05	0,29	0,8	0,18	0,35	1,05
7*	0,36	1,31	1,86	0,05	0,25	0,57	0,03	0,27	0,55	0,17	0,53	1,29
8*	0,32	1,49	1,86	0,02	0,13	0,54	0,03	0,27	0,7	0,17	0,85	1,16

* - технологические параметры для проведения экспериментов представлены в таблице А.1