

## Section 2. Technical sciences in general

<https://doi.org/10.29013/EJTNS-23-3-11-15>

*Huseynova A. R.,  
PhD student, university assistant (teacher)  
Azerbaijan State Oil and Industry University  
Baku, Republic of Azerbaijan*

### **INFLUENCE OF NANOCARBON ON COKE YIELD IN COKING PROCESSES OF HEAVY PYROLYSIS RESINS OBTAINED WITH DIFFERENT WATER VAPOR FEEDS**

**Abstract.** The effect of the amount of water vapor fed into the pyrolysis reaction zone on the component composition of heavy tar has been studied, and it was found that by increasing the water vapor fed into the pyrolysis process the coke yield of heavy tar coking decreases.

**Keywords:** nanocarbon, water vapor, pyrolysis, coking, heavy pyrolysis resin.

*Гусейнова А. Р.,  
Аспирант, ассистент университета (преподаватель)  
Азербайджанский Государственный Университет  
Нефти и Промышленности Баку, Азербайджанская Республика*

### **ВЛИЯНИЕ НАНОУГЛЕРОДА НА ВЫХОД КОКСА В ПРОЦЕССАХ КОКСОВАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ СМОЛ ПИРОЛИЗА ПОЛУЧЕННЫХ С РАЗНОЙ ПОДАЧЕЙ ВОДЯНОГО ПАРА**

**Аннотация.** Исследованно влияния количества водяного пара, подаваемого в реакционную зону пиролиза на компонентный состав тяжелой смолы. Было установлено что при увеличении водяного пара подаваемого в процессе пиролиза выход кокса при коксовании тяжелой смолы снижается.

**Ключевые слова:** наноуглерод, водяной пар, пиролиз, коксование, тяжелая смола пиролиза.

**Введение.** В условиях ускоренного развития топливно-энергетического комплекса и нефтехимической промышленности особое внимание уделяется проблеме рациональной переработки нефти, наиболее актуальны и приоритетны на перспективу задачи дальнейшего углубления переработки нефти, вовлечения в переработку тяжелых нефтяных

остатков различных видов и внедрения новых эффективных процессов их переработки.

На современном этапе особое значение приобретают технологии, обеспечивающие рациональное использование сырья и повышение качества выпускаемой продукции при снижении энергетических и материальных затрат. Эффективные схемы переработки должны обеспечивать глубину переработки нефти не менее 80–85%, производство моторных топлив, удовлетворяющих современным требованиям, сырья для нефтехимии и квалифицированное использование нефтезаводских газов. Высококачественные моторные топлива и смазочные материалы могут быть получены по новым нетрадиционным энергосберегающим технологиям, обеспечивающим при небольших капитальных затратах комплексную переработку тяжелых нефтяных остатков. Одним из перспективных процессов с этой точки зрения является пиролиз.

Традиционно этот процесс рассматривают как одну из форм термической переработки нефтяного сырья. В последнее время его предлагают осуществлять в условиях, исключающих интенсивную деструкцию сырья. В таких условиях компоненты реакционной массы не удаляются из процесса, как при традиционном термическом крекинге, а участвуют в ее превращениях практически на протяжении всего процесса. Доля термической деструкции компонентов реакционной массы при выбранных режимах относительно невелика.

Основными превращениями являются поликонденсация, уплотнение и конфигурационные изменения макромолекул и их агрегатов, приводящие к значительному изменению структурно-механических и вязкостно-температурных характеристик реакционной массы.

Процесс пиролиза позволяет осуществлять подготовку сырья для различных технологических процессов с вовлечением их в переработку для различных технологических процессов, а также вовлекать в переработку нетрадиционное остаточное сырье и получать качественно новые продукты. При этом на режимные параметры, материальный баланс процесса и качество получаемых продуктов существенно влияют характеристики сырья, количество подаваемого в реактор водяного пара, а также его предварительная подготовка. Такой подход был использован в процессе коксования тяжелой смолы пиролиза.

Одним из способов регулирования параметров сырья процесса коксования, рассматриваемого как нефтяная дисперсная система, может быть увеличение удельной поверхности частиц дисперсной фазы, способствующее интенсификации поверхностных явлений в реакционной массе, в частности при пиролизе. С этой целью в сырье добавляют вещества, обладающие развитой поверхностью, например технической углерод различных марок. При этом проявляется единство физических (формирование развитой активной поверхности) и физико – химических (изменение структуры молекул) стадий превращения сырья, приводящих к изменению выхода и качества конечных продуктов. Присутствие технического углерода одновременно способствует интенсификации тепло и массообмена между взаимодействующими элементами реакционной массы.

Твердые добавки существенно влияют на формирование структурных элементов нефтяной дисперсной системы. С увеличением их концентрации и удельной поверхности в системах происходит коагуляция асфальтенов.

Таким образом, интерес изучения влияния на нефтяные системы технического углерода других модификаций, а именно наноуглерода представляет большой интерес [2]. Известно, что нанотехнологии получают интенсивное развитие в различных областях науки и техники. В работе рассмотрены результаты применения наноматериалов в качестве активаторов нефтяного сырья коксования. Для исследований использовали наноуглерод. Как известно, отдельные нановолокна и нанотрубки, а также их сростки создают ближний и дальний порядок в дисперсной среде. Дефекты поверхности углеродного наноматериала играют роль активных центров, способствующих интенсификации процессов превращения реакции углеводородной массы. Углеродный материал в связи с большой поверхностью, достигающей нескольких сотен квадратных метров, устойчив к «отравлению» и отложению кокса на поверхности его частиц. Отложения представляют собой структурированный углерод, который не снижает поверхностной активности наночастиц. Суммарная поверхность частиц наноуглерода на несколько порядков превосходит поверхность стенок реактора. Это обеспечивает эффективную сорбцию на ней асфальтенов с последующим превращением их в кокс.

На основании определения экспериментальных значений выходных параметров процессов при введении в сырье наноуглерода необходимо установление оптимальных концентраций его с последующей проверкой лабораторной установке.

Тяжелая смола пиролиза подвергалась деструктивной перегонке до кокса, полученный кокс прокачивали при температуре 500 °С до прекращения выделения паров и газов, затем его выгружали и взвешивали.

Влияние водяного пара и продолжительности процесса пиролиза, также вводимая нами концентрация наночастиц в тяжелую смолу пиролиза очевидно должны существенно влиять на выход кокса при коксовании последней. Результаты комплекса таких исследований могут стать основой для разработки оригинальных технологий коксования тяжелой смолы пиролиза полученной при различных параметрах процесса пиролиза, а также при использовании коксовых отсеков в производстве топливных брикетов [4].

Нами установлено, что при подаче в процесс пиролиза водяного пара количестве от 10% (образец I) до 50% (образец II) масс. образующиеся в составе тяжелой смолы пиролиза (образец II). Смолы и асфальтены отличаются не насыщенностью, так как менее подвергнуты процессам уплотнения и конденсации и поэтому обладают большей реакционной способностью.

Для исследования были взяты образцы тяжелой смолы пиролиза, полученных с подачей от 10 до 50% водяного пара. Полученные ТСП подвергались коксованию на лабораторной установке при одинаковых условиях (температуре и продолжительности). Было установлено, что выход кокса при коксовании тяжелой смолы пиролиза (образец I) выше, и составляет 22,0% против ТСП (образец II) при котором выход кокса составляет 19,2% масс.

При увеличении количества подаваемого в реактор водяного пара с 10 до 50 °С масс. количество смол и асфальтенов в составе ТСП (образцов I и II) не одинаково подвергнуты процессам уплотнения и конденсации, вероятно, они обладают большей или меньшей реакционной способностью. Так, наибольший выход кокса наблюдается

при коксовании тяжелой смолы пиролиза, полученной с вводом в процесс пиролиза минимального количества водяного пара,

соответствующего 10% масс, и далее с увеличением подачи водяного пара выход кокса снижается до 19,2% масс.

Таблица 1. – Зависимость выхода кокса от состава тяжелых смол пиролиза полученных с подачей водяного пара от 10 до 50% масс

Количество водяного пара % масс	Компонентный состав %, масс				Выход кокса % масс
	Масла	Асфальтены	Смолы	Карбены и карбоиды	
10	74,2	19,98	5,8	0,012	22,0
20	74,6	20,99	4,4	0,028	21,8
30	75,0	20,002	4,99	0,010	21,6
40	75,2	17,8	6,99	0,082	20,1
50	76,6	15,4	8,99	0,0080	19,2

Для установления вышесказанного на примере указанных тяжелых смол пиролиза нами проводился процесс коксования образцов I и II с вводом в их состав в равном количестве нанюглерода [5].

Исследование влияния нанюглерода на процесс коксования ТСП (образцов I и II) полученных с разной подачей водяного пара сведены в таблицу 2.

Таблица 2. – Материальный баланс коксования ТСП с нанюглеродом

Взято % масс		Получено			Прирост выхода кокса % масс
ТСП с подачей	Нанючастицы	Кокс	Жидких	Газ+потери	
в.п. 10%	–	22,0	73,1	4,9	0,4
	0,5	22,4	72,1	4,6	0,6
	1,0	22,6	71,4	4,4	0,8
	1,5	22,8	70,7	4,2	
в.п. 50%	–	19,2	77,8	3,9	–
	0,5	20,3	74,3	3,8	1,1
	1,0	22,1	71,1	3,9	1,9
	1,5	23,4	66,8	4,1	4,2

Рассматривая результаты коксования ТСП взятых образцов I и II с вводом 0,5, 1,0, 1,5% масс частиц нанюглерода установлено, что хотя выход кокса из образцов I во всех опытах выше, чем из образцов II, прирост выхода кокса при вводе в состав сырья нано – частиц во всех опытах коксования ТСП (образца II), выше, что связано с тем, что в условиях подачи водяного пара до 50% масс в составе ТСП основ-

ные коксообразующие компоненты – смолы и асфальтены не насыщены, более реакционноспособные и легко подвергаются процессам полимеризации, уплотнения и конденсации компонентов сырья и нанюглерода с образованием твердого остатка – нефтяного кокса.

Таким образом было установлено, что с увеличением количества водяного пара вводимого в реактор пиролиза тяжелая смола более

реакционно-способная, что подтверждается личивается с увеличением количества вводи- приростом выхода кокса из ТСП которой уве- мого в состав ТСП наноклерода.

#### Список литературы:

1. Лапшин И. Т., Велитов Р. Э. и др. Разработка технологии коксования низкосернистого и высокоароматического сырья для получения кокса анизатропной структуры // Технические науки 2019 г. – № 12 (69).
2. Фарберова Е. А., Максимов А. С. и др. Исследование возможности переработки нефтяного кокса с повышенным содержанием летучих веществ в углеродные сорбенты // Известия высших учебных заведений. Химия и Химическая технология 2021 г.
3. Зольников В. В., Жирнов Б. С., Ахметов М. М., Хайрулдинов И. Р. Влияние повышения давления на выход и качество кокса из тяжелого газойля каталитического крекинга // Нефтепереработка и нефтехимия, – № 10. 2006. – С. 7–9.
4. Ибрагимов Х. Д., Ибрагимов З. М. Тяжелая смола пиролиза – базовое сырьё для получения нафталина // Процессы нефтехимии и нефтепереработки – Том 16. – № 1(65). 2015. – С. 3–9.
5. Лакеев С. Н. Переработка тяжёлой смолы пиролиза // Экологическая нефтехимия 2018.
6. Кузора И. Е., Турова А. В., Юшинов А. Н., Кривых В. А. Образование в процессе замедленного коксования агрегативно устойчивых эмульсий и проблемы их переработки // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. – № 4. 2014. – С. 34–37.