

М. Ю. Долوماتов (д.х.н., проф.), В. П. Запорин (к.т.н., доц.), М. М. Долوماتова (к.т.н.),
Н. Х. Паймурзина (ст. преп.), Э. А. Ковалева (к.х.н., доц.),
Д. З. Бурангулов (асп.), И. Г. Кузнецов (асп.)

РАЗРАБОТКА НОВЫХ НАПРАВЛЕНИЙ ОЦЕНКИ ВЫХОДА И КАЧЕСТВА НЕФТЯНОГО УГЛЕРОДА С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОННОЙ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра технологии нефти и газа
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: mdolomatov@bk.ru

M. Yu. Dolomatov, V. P. Zaporin, M. M. Dolomatova, N. Kh. Paymurzina,
E. A. Kovaleva, D. Z. Burangulov, I. G. Kuznetsov

DEVELOPMENT OF NEW DIRECTIONS FOR ASSESSING THE YIELD AND QUALITY OF PETROLEUM CARBON USING ELECTRONIC PHENOMENOLOGICAL SPECTROSCOPY

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: mdolomatov@bk.ru

Изучены физико-химические и структурные характеристики нефтяных остатков и высококипящих углеводородных фракций – потенциального сырья для получения игольчатого кокса. С применением методов электронной феноменологической спектроскопии установлена взаимосвязь между выходом кокса в лабораторном кубе и морфологией игольчатого кокса с характеристиками широкополосного сигнала спектра оптического поглощения в УФ- и видимой области. Исследованы дистиллятные крекинг-остатки, фракции газойлей каталитического крекинга и их смеси с тяжелыми смолами пиролиза. Полученные закономерности подтверждаются статистической обработкой данных и могут использоваться для оценки качества сырья, потенциально пригодного для получения игольчатого кокса.

Ключевые слова: игольчатый кокс; интегральный автокорреляционный параметр спектра; корреляционная зависимость; спектры поглощения; структурные характеристики; сырье коксования.

Исследование выполнено в рамках реализации стратегического проекта «Химия новой экономики». Научно-исследовательский проект «Создание технологий углеродных материалов и водорода».

The physicochemical and structural characteristics of oil residues and high-boiling hydrocarbon fractions – potential raw materials for the production of needle coke have been studied. Using the methods of electronic phenomenological spectroscopy the relationship between the coke yield in the laboratory cube and the morphology of needle coke with the characteristics of the broadband signal of the optical absorption spectrum in the UV and visible regions has been established. Distillate cracking residues, fractions of catalytic cracking gas oils and their mixtures with heavy pyrolysis resins were studied. The obtained patterns are confirmed by statistical data processing and can be used to assess the quality of raw materials potentially suitable for producing needle coke.

Key words: absorption spectra; coking raw materials; correlation dependence; integral autocorrelation parameter of the spectrum; needle coke; structural characteristics.

The research was carried out as part of the implementation of the strategic project «Chemistry of the New Economy». The name of the project is «Creation of carbon materials and hydrogen technologies».

Дата поступления 10.01.23

Отсутствие промышленного производства игольчатого кокса в РФ и, как следствие, полная зависимость электродного производства и сталеплавильной промышленности от импорта, представляет угрозу национальной безопасности нашей страны. Определяющим условием возможности получения высокоанизотропного игольчатого кокса для изготовления крупногабаритных графитированных электродов является качество исходного сырья коксования^{1,2}. С этой целью были изучены физико-химические и структурные характеристики нефтяных остатков и тяжелых фракций.

Объектами исследования были дистиллятные крекинг-остатки, остатки термкрекинга малосернистых газойлей, смолы пиролиза, декантоили и другие углеводородные системы, потенциально пригодные для организации промышленного производства игольчатого кокса. На лабораторной установке наработано необходимое количество узких фракций декантоилей для последующего их коксования и изучения динамики мезофазных превращений при карбонизации. Методом поляризационной микроскопии была исследована микроструктура образцов коксов, полученных из малосернистого газойля и фракций 400–450 °С и 450+ °С.

Целью работы является разработка подхода прогнозирования выхода и структурных характеристик игольчатого кокса на основе характеристик исходного сырья, полученных методами феноменологической электронной спектроскопии.

Коксование сырья проводилось на лабораторной микроампульной установке и в лабораторном кубе по методике³. Исследование текстуры кокса проводилось на поляризационном микроскопе *AxioObserver Carl Zeiss Microscopy*. Количе-

ственная оценка оптических текстур проводилась в баллах в соответствии с ГОСТ 26132-84 «Метод оценки микроструктуры» на основании сравнения микроструктур испытуемых образцов коксов с контрольной шкалой.

Спектры поглощения в УФ и видимой области регистрировали на модифицированном спектрофотометре СФ-2000 с расширенным интерфейсом, включая базу данных и программу расчета физико-химических свойств. Спектры поглощения (рис. 1) исследовали в растворе толуола марки х.ч. с индивидуальным подбором концентрации для оптической плотности 0,20–3,10.

Отличительной чертой применяемого в работе подхода к спектрам поглощения является применение феноменологической электронной спектроскопии, которая устанавливает связь между физико-химическими свойствами веществ и интегральными широкополосными характеристиками спектра поглощения (спектроскопическими дескрипторами)⁴. Нами в качестве дескриптора использован интегральный автокорреляционный параметр спектра (ИАКП). Расчет ИАКП проводился численным методом трапеций по формуле (1):

$$I_A = \int_{\lambda_1}^{\lambda_n} k(\lambda) \cdot k(\lambda + \Delta\lambda) d\lambda = \Delta\lambda \cdot \left[\frac{k(\lambda_1)k(\lambda_2) + k(\lambda_{n-1})k(\lambda_n)}{2} + \sum_{i=3}^{n-4} k(\lambda_{i-1})k(\lambda_i) \right] \quad (1)$$

где $\Delta\lambda$ – шаг интегрирования в границах спектра λ_1, λ_2 ; n – количество полос.

Как отмечалось в работах^{5,6}, ИАКП характеризует взаимосвязь резонансных частот в спек-

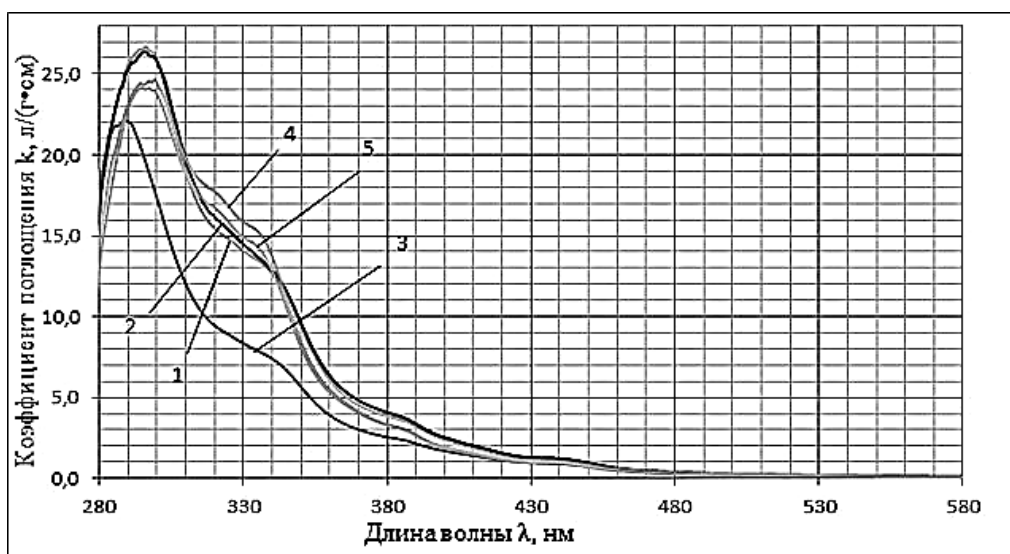


Рис. 1. Оптические спектры поглощения в УФ и видимом диапазоне смесей фракций газойлей каталитического крекинга и смолы пиролиза в различных соотношениях: 1 – смесь (90 : 10); 2 – смесь (70 : 30); 3 – смесь (50 : 50); 4 – смесь (90 : 10); 5 – смесь (70 : 30)

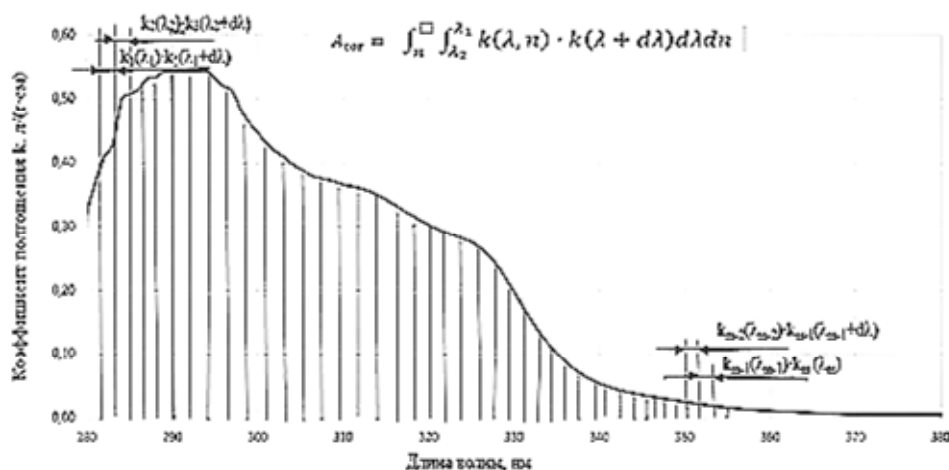


Рис. 2. Обработка электронного абсорбционного спектра дистиллята коксования

рах поглощения в оптическом диапазоне и является феноменологической широкополосной интегральной характеристикой. ИАКП определяется как сумма произведений двух соседних спектральных сигналов (рис. 2).

Обработкой данных эксперимента получена зависимость между выходом игольчатого кокса из дистиллятных крекинг-остатков и термообработанных ароматических смесей и дескриптором ИАКП (рис. 3).

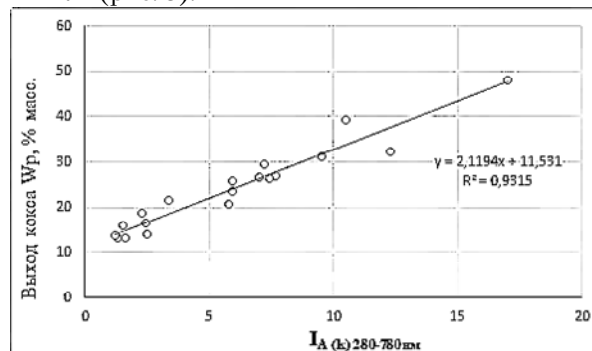


Рис. 3. Зависимость выхода игольчатого кокса от дескриптора ИАКП дистиллятных крекинг-остатков и ароматизированных смесей

Зависимость имеет линейный вид:

$$Z = a_{11} \cdot I_{A(k)280-780 \text{ нм}} + a_{01}, \quad (2)$$

где Z – выход игольчатого кокса, % мас.;
 $I_{A(k) 280-780 \text{ нм}}$ – ИАКП, рассчитанный по коэффициенту поглощения в спектральной области 280–780 нм, $10^{-5} \cdot \text{м}^5/\text{кг}^2$;
 a_{01}, a_{11} – коэффициенты зависимости:
 $a_{11} = 2.1194 \cdot 10^5 (\text{кг}^2 \cdot \% \text{ мас.})/\text{м}^5, a_{01} = 11.531\% \text{ мас.}$

В табл. 1 приведен выход игольчатого кокса, рассчитанный по зависимости (2). Полученные зависимости позволяют прогнозировать вы-

ход игольчатого кокса из потенциально пригодного для его получения сырья.

Также были проведены исследования, направленные на прогнозирование структурных характеристик игольчатого кокса из дистиллятных крекинг-остатков по спектральному дескриптору, который позволяет оценить коксогенную способность сырья и сырьевых смесей.

В качестве оптических характеристик сырья использован ИАКП. Наличие корреляционной зависимости позволяет, используя электронный спектр исходного сырья без проведения экспериментов по их коксованию, ориентировочно оценить микроструктурную организацию (анизотропию) кокса и его эксплуатационную пригодность для изготовления графитированных электродов. Для каждого вида исходного сырья коксования требуется калибровка по выходу кокса и ИАКП.

Проведены эксперименты по оценке структурных характеристик кокса, полученного из газойлей каталитического крекинга и их смесей со смолами пиролиза. Установлена связь ИАКП со структурными характеристиками кокса, выраженными в баллах. Обработка данных показывает существование достаточно четкой корреляционной зависимости (рис. 4).

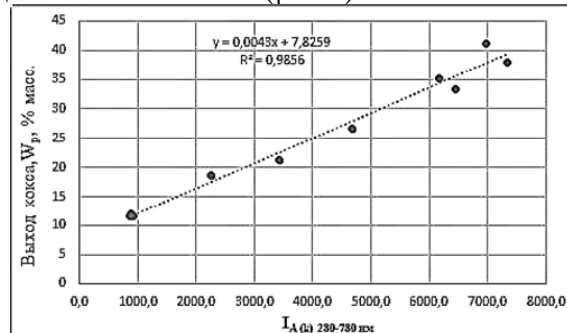


Рис. 4. Зависимость выхода игольчатого кокса от дескриптора ИАКП фракций газойлей

Прогноз выхода игольчатого кокса из остаточного сырья

Наименование сырья	$I_{A(K)} 280-780 \text{ нм}, 10^{-5} \text{ м}^5/\text{кг}^2$	Выход игольчатого кокса, % мас.		Абсолютное отклонение, % мас.
		эксперимент	по ИАКП	
Дистиллятный крекинг-остаток	2.553	19.10	16.94	2.16
Остаток термогидроочищенной дистиллятной фракции ЗСН	9.174	27.88	30.97	3.09
Остаток тяжелого газойля малосернистой дистиллятной фракции ЗСН	4.342	16.28	20.73	4.45
Остаток термокрекинга экстрактов ЗСН	10.006	31.92	32.74	0.82
Остаток термогидроочищенной дистиллятной фракции ЗСН	5.759	20.82	23.74	2.91
Тяжелая смола пиролиза (образец 1)	0.364	10.10	12.30	2.20
Тяжелая смола пиролиза (образец 2)	0.471	7.96	12.53	4.57
Тяжелая смола пиролиза (образец 3)	0.272	7.83	12.11	4.27

Таким образом, установлены закономерности, связывающие характеристики игольчатого кокса дистиллятных крекинг-остатков, тяжелых смол пиролиза, а также их смесей с интегральным параметром автокорреляционной функции, определенным по широкополосному сигналу оптического поглощения в УФ- и видимом диапазоне. Достоверность зависимостей подтверждается высо-

кими коэффициентами корреляции и погрешностями в пределах ошибки эксперимента.

Результаты исследований внедрены в лабораторную практику для определения физико-химических свойств сырья коксования и оценки выхода и качества игольчатого кокса по оптическим характеристикам сырья коксования.

Литература

- Исмагилов З. Р., Созинов С. А., Попова А. Н., Запорин В. П. Комплексное исследование игольчатых коксов методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии // Кокс и химия. – 2019. – №4. – С.10-18.
- Патент РФ №2717815 Способ получения нефтяного игольчатого кокса / Запорин В. П., Сухов С. В., Федотов К. В., Храпов Д. В., Альт А. В. / Оpubл. 25.03.2020.
- Dolomatov M. Y., Burangulov D. Z., Dolomatova M. M., Osipenko D. F., Zaporin V. P., Tukhbatullina A. A., Akhmetov A. F., Sabirov D. S. Low-Sulphur Vacuum Gasoil of Western Siberia Oil: The Impact of Its Structural and Chemical Features on the Properties of the Produced Needle Coke // Carbon. – 2022. – V.8. – №1.
- Dolomatov M. Yu., Mukaeva G. R., Shulyakovskaya D. O. Electron Phenomenological Spectroscopy and its Application in Investigating Complex Substances in Chemistry, Nanotechnology and Medicine // Journal of Materials Science and Engineering B. – 2013. – V.3, №3. – Pp.183-199.
- Доломатов М. Ю., Ковалева Э. А., Латыпов К. Ф. Электронная феноменологическая спектроскопия и ее применение в исследовании сложных веществ в технологии, химии, нанофизике и медицине: монография. Ч.1. Электронная феноменологическая спектроскопия в исследовании свойств и структуры молекул и наночастиц. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2019. – 324 с.
- Доломатов М. Ю., Ковалева Э. А., Латыпов К. Ф., Доломатова М. М. и др. Интегральные характеристики оптических спектров как новый класс дескрипторов для сложных молекулярных систем // Бутлеровские сообщения. – 2019. – Т.57, №1. – С.1-14.

References

- Ismagilov Z.R., Sozinov S.A., Popova A.N., Zaporin V.P. [Structural analysis of needle coke]. *Coke and Chemistry*, 2019, vol.62, no.4, pp.135-142.
- Zaporin V. P., Suhov S. V., Fedotov K. V., Hrapov D. V., Al't A. V. *Sposob polucheniya neftyanogo igol'chatogo koksa* [Method for producing petroleum needle coke]. Patent RF no.2717815, 2020.
- Dolomatov M. Yu., Burangulov D. Z., Dolomatova M. M., Osipenko D. F., Zaporin V. P., Tukhbatullina A. A., Akhmetov A. F., Sabirov D. S. [Low-Sulphur Vacuum Gasoil of Western Siberia Oil: The Impact of Its Structural and Chemical Features on the Properties of the Produced Needle Coke]. *Carbon*, 2022, vol. 8, no. 1.
- Dolomatov M. Yu., Mukaeva G. R., Shulyakovskaya D. O. [Electron Phenomenological Spectroscopy and its Application in Investigating Complex Substances in Chemistry, Nanotechnology and Medicine]. *Journal of Materials Science and Engineering B*, 2013, vol.3, no.3, pp.183-199.
- Dolomatov M. Yu., Kovaleva E. A., Latypov K. F. *Elektronnaya fenomenologicheskaya spektroskopiya i ee primeneniye v issledovanii slozhnykh veshchestv v tekhnologii, himii, nanofizike i medicine: monografiya. Ch.1. Elektronnaya fenomenologicheskaya spektroskopiya v issledovanii svoystv i struktury molekul i nanochastic* [Electronic phenomenological spectroscopy and its application in the study of complex substances in technology, chemistry, nanophysics and medicine: monograph. Part 1. Electronic phenomenological spectroscopy in the study of the properties and structure of molecules and nanoparticles]. Ufa, BashGU Publ., 2019, 324 p.
- Dolomatov M. Yu., Kovaleva E. A., Latypov K. F., Dolomatova M. M. i dr. *Integral'nye harakteristiki opticheskikh spektrov kak novyy klass deskriptorov dlya slozhnykh molekulyarnykh sistem* [Integral characteristics of optical spectra as a new class of descriptors for complex molecular systems]. *Butlerovskie soobshcheniya* [Butlerov Messages], 2019, vol. 57, no. 1, pp. 1-14.