

INVESTIGATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF PYROLYSIS DISTILLATE

Gaybullaev Saidjon Abdusalimovich

Applicant, Bukhara Institute of Engineering and Technology, Republic of Uzbekistan, Bukhara

saidxontura@mail.ru

Abstract: The article provides an analysis of the results of studies on the physical properties and chemical composition of pyrolysis condensate formed during the pyrolysis of hydrocarbons at the JV Uz-Kor Gas Chemical LLC. The qualitative and quantitative composition of the pyrolysis distillate was determined using the gas-liquid chromatography method, and its functional groups were studied by the IR-spectral method. The composition and factors influencing the quantitative change in pyrolysis condensate contained in the reaction products of pyrolysis are considered. The main directions of processing of liquid pyrolysis products, divided into fractions and component composition of pyrolysis condensate, are given.

Keywords: Pyrolysis products, pyrolysis condensate, pyrolysis distillate, chemical composition of pyrolysis condensate, processing of liquid pyrolysis products.

Как в индустриально развитых зарубежных странах, так и в Узбекистане нефтехимическая промышленность является приоритетной отраслью экономики, причем темпы ее развития, как правило, превышают средние экономические показатели в целом. Современный этап развития промышленности нефтехимического и органического синтеза определяется в основном олефиновым производством.

Комплексность и безотходность нефтепереработки и нефтехимии, ставшая особо острой в связи с возрастающим отрицательным воздействием деятельности человека на окружающую среду, предусматривает полную утилизацию всех материальных потоков с максимальным извлечением полезных компонентов, применение технологий, катализаторов и реагентов, исключающих образование вредных выбросов и отходов.

Олефины получали сначала из коксового газа, дегидратации этанола и гидрированием ацетилен.

По мере роста потребности в этилене его производство стало все больше определяться пиролизом углеводородов.

Пиролиз – процесс деструктивного и целенаправленного превращения исходных углеводородов (предпочтительно парафиновых) в низшие олефины.

Процесс пиролиза является эндотермическим и относится к числу энергоемких производств, в котором имеет очень важное значение утилизация тепла горячих газов. Схемы реакционных узлов имеют различия: внешний обогрев топочными газами, при помощи высоко перегретого водяного пара (гомогенный или адиабатический пиролиз), частичное сгорание тепла при подаче кислорода (окислительный пиролиз), нагревание неподвижным или перемешиваемым твердым теплоносителем (регенеративный пиролиз), электрокрекинг. Однако в связи с развитием ряда процессов синтеза заметно усилились исследования, направленные на получения путем пиролиза и низших олефинов. В последнее время это направление в пиролизе стало доминирующим.

Этилен на протяжении длительного времени был и продолжает оставаться наиболее важным полупродуктом мировой и отечественной нефтегазохимической промышленности.

На базе этилена производятся по крайней мере десятки крупнотоннажных нефтегазохимических продуктов, которые в свою очередь являются источником для получения сотен и тысяч конечных продуктов нефтегазохимии и изделий из них.

По уровню производства этилена судят о степени развития нефтегазохимии, о том, насколько далеко ушли те или иные нефтегазодобывающие страны от сырьевой модели развития экономики.

Важным параметром пиролиза является время пребывания сырья в зоне реакции, называемое временем контакта. Время контакта определяет степень превращения исходного сырья по реакциям, протекающим в пиролизе. Продукты пиролиза подразделяются на пирогаз, начиная с метана до пропилена, которые находятся в газообразном состоянии, и пироконденсат – от дивинила до тяжелой смолы, которые находятся жидко-твердом состоянии при комнатной температуре.

Доля пирогаза и пироконденсата зависит не только от параметров технологического процесса, а также и от вида сырья. Сырьевая база пиролиза теоретически может быть достаточно широкой: этан, попутные газы, нефтя, газойль и даже сырая нефть. Однако на практике суммарная доля газового сырья (этана, пропана, бутана) и нефти превышает 90 %. Если из попутных газов получают в основном этилен, то пиролиз более тяжелого сырья, начиная с нефти, позволяет дополнительно получать ценнейший набор углеводородов – пропилен, бензол, бутadiен, изопрен, изобутилен, бутены, изоамилены, ацетилен.

Приобретающее всемирную известность в производстве полимерной продукции СП ООО «Uz-Kor Gas Chemical» имеет производственную годовую мощность по полиэтилену 387 тыс. тонн, по полипропилену – 83 тыс. тонн, при этом образуется более 109 тыс. тонн пиролизного конденсата.

Были проведены исследования по изучению возможности использования пиролизного дистиллята в качестве компонента для приготовления автобензинов в связи с невозможностью переработки в существующих технологических процессах нефтеперерабатывающего завода республики.

Методы и объекты исследования.

В работе использован комплекс классических и современных методов исследования, позволяющий определить физические, физико-химические характеристики, функциональный состав, изучить процессы, протекающие в исходном нефте- и газопродуктов и в пиролизном дистилляте, подвергнутом различным процессам облагораживания, в частности, деароматизации, а также установить химические составы, структуру, химическую природу и их стабильность. В качестве объекта исследования был взят пиролизный дистиллят из Устюртского газохимического комплекса. Все исследования проводились согласно Государственным стандартам и общепринятым практическим руководствам по анализу нефтепродуктов.

Исследование пиролизный дистиллят проводили с использованием комплекса физико-химических методов:

1. Метод испытания на медной пластинке по ГОСТ 6321-92;
2. Детонационной стойкости ГОСТ 511-2015;
3. Метод определения плотности (пикнометром) ГОСТ 3900-85;
4. Определение показателя преломления ГОСТ 18995.2-73;
5. Фракционный состав по методу Энглеру ГОСТ 2177-99.

Хроматографические методы анализа основаны на циклических актах сорбции-десорбции, происходящих между подвижной фазой (элюентом) с растворенной пробой и неподвижным сорбентом. Компоненты сложных смесей имеют различную сорбируемость, и проходя вдоль неподвижной фазы, поглощаются с неодинаковой скоростью и в разном количестве. Последующее изучение результатов и их сравнение с эталоном позволяет установить точный состав реактива.

В традиционном методе в качестве неподвижной фазы используется материал с развитой поверхностью, а элюентом выступает поток инертного газа или жидкости. Фильтрация элюента через слой сорбента запускает многократное повторение сорбции и десорбции, что и отличает хроматографические методы анализа от других аналитических методик и обуславливает их эффективность.

Хроматографические методы анализа устанавливают качественный и количественный состав вещества. При качественных испытаниях пробу идентифицируют по ее хроматограмме, сравнивая полученные параметры с эталонными значениями, хранящимися в библиотеке данных.

Количественный метод анализа строится на измерении пиков, формирующихся в зависимости от концентрации примесей.

Методы постоянно дорабатываются и совершенствуются, что позволяет получать более точные данные при анализе сложных смесей и нивелировать шумы на хроматограммах.

Исходя из невозможности переработки пиролизного дистиллята до полезного продукта, в настоящее время исследование метода и разработка технологии его переработки остаются актуальной задачей перед учеными и специалистами сферы нефтехимии и нефтегазопереработки.

Учитывая вышеизложенного в настоящей работе ставилась цель – исследование химического состава пиролизного дистиллята ИК-спектральным и хроматографическим методом.

В работе использованы современные физико- и коллоидно-химические (ИК-спектроскопия и газожидкостная хроматография) методы исследования, позволяющие определить функциональные группы и индивидуальный углеводородный состав пиролизного дистиллята.

Промышленные процессы включают отделение следующих фракций от пироконденсата: C5, бензолтолуол-ксилол (БТК) или бензол-толуол (БТ), C9. Нафталиновый концентрат, фракции алкилнафталина, аценафтена, фтора и антрацена-фенантрена отделяли от тяжелых смол. В Узбекистане преобладающим сырьем для термического пиролиза являются этан, пропан-бутановая фракция и газоконденсат. Учитывая различный состав сырья пиролиза исследован химический состав пиролизного дистиллята. Качественный и количественный состав образца пиролизного дистиллята СП ООО «Uz-Kor Gas Chemical» анализируют на газожидкостном хроматографе Agilent 7890 GC 5977B MS. В составе пиролизного дистиллята определены 149 компонентов, относящихся к различным углеводородным группам, таким как алканы, циклоалканы, олефины, диены, арены (моно- и бициклические ароматические углеводороды). Поэтому эти компоненты разделяли по числам углерода и углеводородным группам. Результаты анализа приведены на рисунке 1.

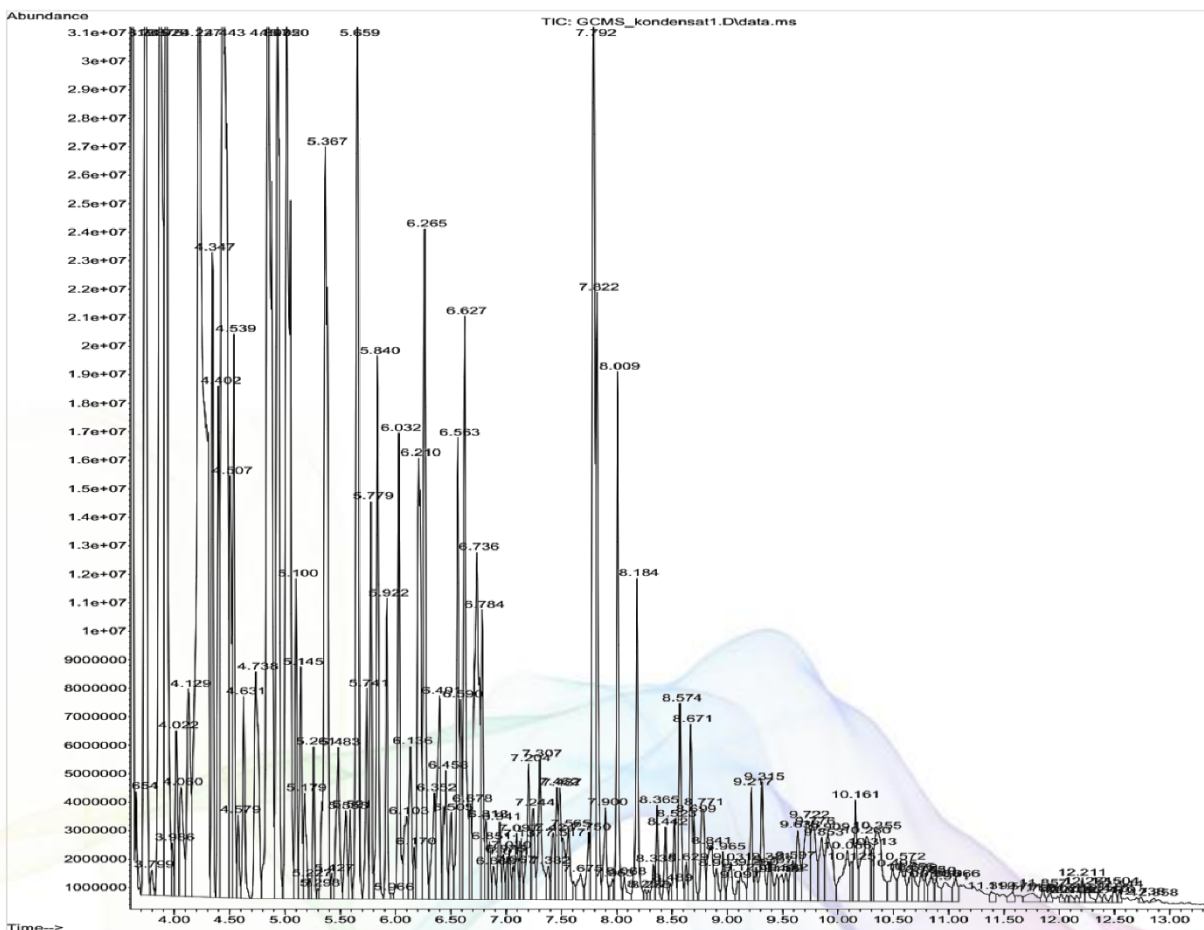


Рисунок 1. Хромограмма пиролизного дистиллята

Тяжелая смола пиролиза – это маслянистая жидкость от темно-коричневого до темно-зеленого цвета с неприятным запахом. Состав ее не стабилен и зависит от сырья пиролиза. Образцы тяжелой смолы пиролиза СП ООО «Uz-Kor Gas Chemical», для предварительного определения качественного и количественного состава анализировали на газовом хроматограф с масс-селективным детектором Agilent 5977A, Подготовленную пробу анализировали на хромато-масс-спектрометре «Agilent Technology» GC 6890 / MS 5973N с использованием капиллярной колонки размером $30\text{ m} \times 0,25\text{ mm}$ с 5 % фенилметилсилоксана в диметилсилоксане, газ носитель - водород, температура инжектора – 280 °C, температура MS источника – 230 °C, температура MS квадруполя – 180 °C, при программировании температуры термостата колонок от 100 до 280 °C, скорость подъема температуры 10 °C мин, величина пробы 1 мкл., в режиме без деления потока. Результаты анализов приведены на рисунке 2.

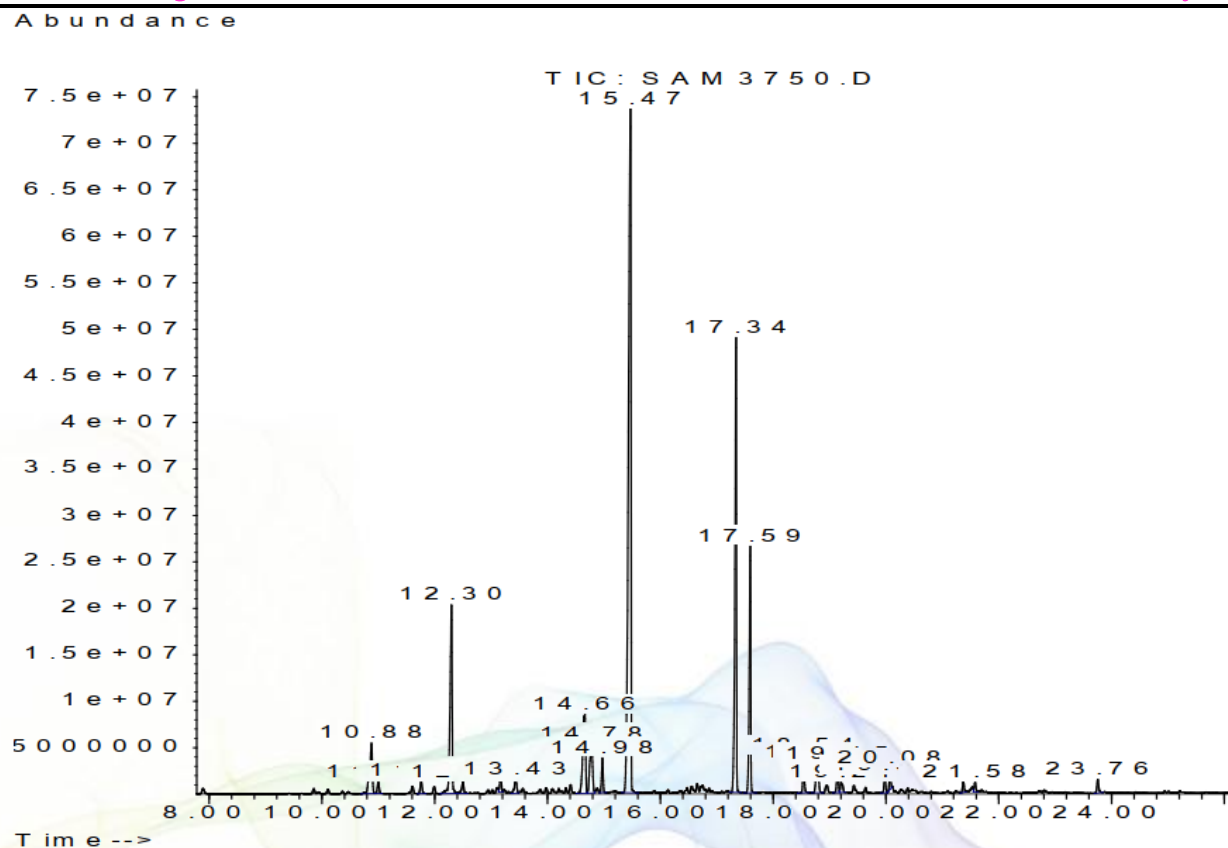


Рисунок 2. Масс спектрограмма образца тяжелой смолы пиролиза

Проводили ИК-спектроскопический анализ пиролизного дистиллята для определения различных функциональных групп в его структуре. Образец снят на ИК-спектрометре Spectrum 65 в кювете из KBr. На рисунке 3 представлен ИК-спектр пиролизного дистиллята.

Обычно в эксперименте прибор испускает одновременно все длины волн инфракрасного излучения, включая ближнюю ИК-область ($14\,000 - 4\,000\text{ см}^{-1}$), среднюю ИК-область ($4\,000 - 400\text{ см}^{-1}$) и дальнюю ИК-область ($400 - 10\text{ см}^{-1}$).

Для того, чтобы поглощение излучения произошло, необходимо выполнение двух условий. Во-первых, поглощаются лишь волны такой частоты, которая совпадает с частотой того или иного колебания молекулы. Во-вторых, колебание должно вызывать изменение дипольного момента молекулы. По этой причине молекулы, не имеющие дипольного момента (например, H_2 , N_2 , O_2 , а также соли без ковалентных связей и металлы), не поглощают инфракрасное излучение. Интенсивность полос в ИК-спектре пропорциональна квадрату изменения дипольного момента

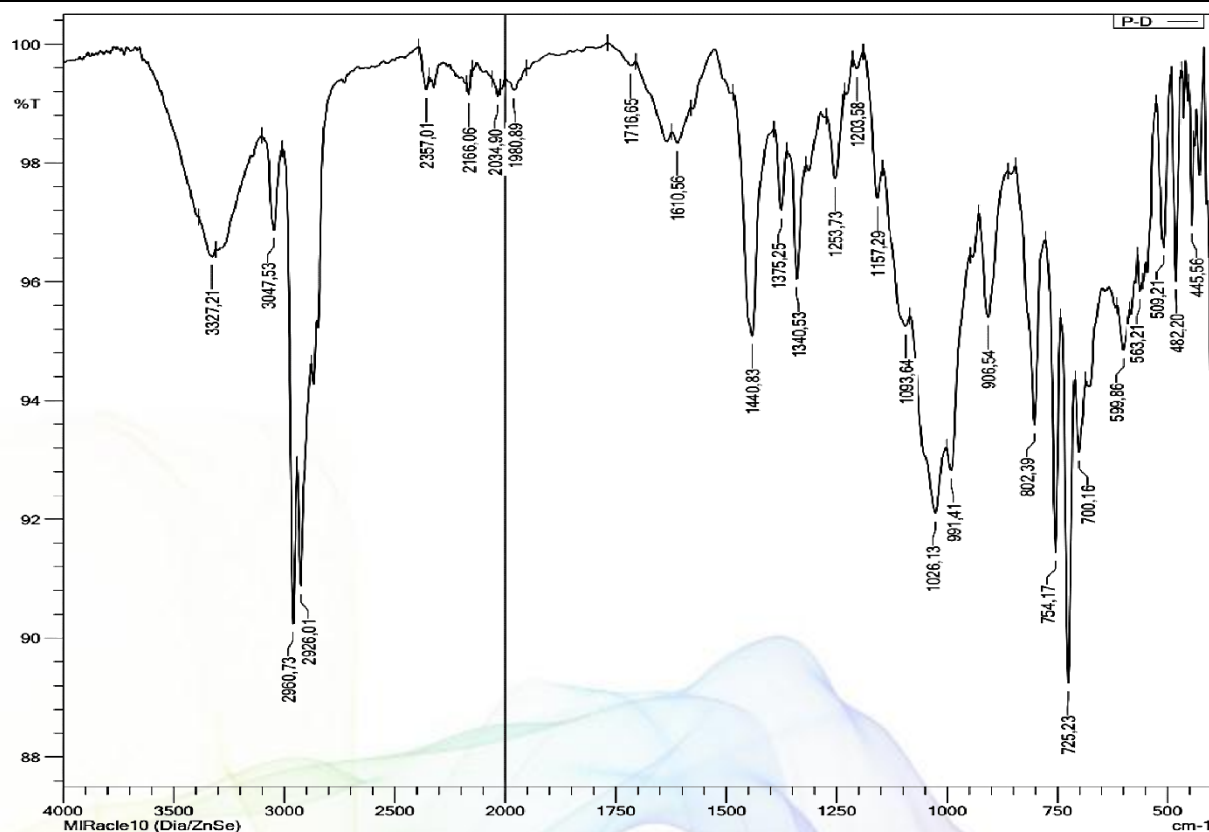


Рисунок 3. ИК-спектр пиролизного дистиллята

ИК-спектр показал, что он имеет полосы, характерные для ароматических групп ($3047,53\text{ см}^{-1}$; $1610,56\text{ см}^{-1}$), для алкеновой группы $\text{C}=\text{C}$ ($1253,73\text{ см}^{-1}$; $1440,83\text{ см}^{-1}$), для винильной группы $\text{C}=\text{CH}_2$ ($700,16\text{ см}^{-1}$), для диенов $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ($1980,89\text{ см}^{-1}$), и полосы, характерные для алкина $\text{C}\equiv\text{H}$ ($599,66\text{ см}^{-1}$). Отчетливо проявляется характеристический триплет $725,23$; $754,17$ и $802,39\text{ см}^{-1}$ – признак наличия ароматических структур.

Заключение.

Использование жидких продуктов пиролиза представляет серьезную технико-экономическую проблему, которая непосредственно влияет на рентабельность производства. Пироконденсат является основным источником получения бутадиена 1,3 и синтеза на его основе так как, во фракции C_4 пиролизного продукта содержится 20-30 % бутадиена-1,3 кроме того, бутадиен-1,3 получают путем дегидрирования бутиленовой фракции находящейся в составе пироконденсата. Являющимся одним из важнейших компонентов химического синтеза, изопрен выделяется в основном из фракции C_5 пироконденсата и каталитическим дегидрированием амиленовой фракции, выделенной из продуктов пиролиза.

Фракции C_6 и выше охарактеризован как потенциальный источник получения индивидуальных соединений (бензол, толуол, ксилол, дициклопентадиен, нафталин и др.). А оставшуюся часть пироконденсата гидрируя направляют на дальнейшую переработку. В соответствии с существующей технологической схемой химического синтеза, можно использовать жидкие продукты пиролиза для получения нефтеполимерные смолы.

Вопрос подготовки сырья для производства углеводородных материалов имеет важное значение при создании обоснованных составных формул с учетом данных экономического и экологического анализа. Химическая природа пиролизного дистиллята, большой объем производства делают его одним

из целевых продуктов при производстве различных видов материалов из отходов, что повышает эффективность производства пиролиза совместного предприятия ООО «Uz-Kor Gas Chemical» за счет производства новых видов химической продукции.

Список литературы:

1. Усмонов Х. Р. У., Тиллоев Л. И., Рузиев А. Т. ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ МАСЛЯНОЙ ЧАСТИ ИЗ ОТХОДНОГО ЖЁЛТОГО МАСЛА //Universum: технические науки. – 2021. – №. 5-5 (86). – С. 14-16.
2. С.А.Гайбуллаев, Б.Ж. Турсунов, Ш.М.Тимуров. Влияние октанового показателя бензина на количественное содержание бензола // Теория и практика современной науки. 2019г. №6, ст. 164-167.
3. Турсунов Б. Ж., Гайбуллаев С. А., Жумаев К. К. Влияние технологических параметров на гликолевую осушку газа //MEDICAL SCIENCES. – 2020. – Т. 1. – №. 55. – С. 33.
4. Гайбуллаев С. А., Турсунов Б. Ж., Тимуров Ш. М. ТЕХНОЛОГИЯ GTL-ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ТОПЛИВ С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ //Теория и практика современной науки. – 2019. – №. 6. – С. 168-172.
5. Гайбуллаев С. А., Турсунов Б. Ж. ПИРОКОНДЕНСАТ-ВАЖНЕЙШЕЕ СЫРЬЕ ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА //Universum: технические науки. – 2020. – №. 6-2 (75).
6. Гайбуллаев С. А., Тураев М. М. Октаноповышающие компоненты бензинов и их свойств //Молодой ученый. – 2016. – №. 3. – С. 349-351.
7. Зарипов Г. Б., Гайбуллаев С. А. Выбор режима работы процесса низкотемпературной сепарации углеводородных сырьевых ресурсов //Молодой ученый. – 2016. – №. 3. – С. 98-100.
8. К. А. Джураев, А. С. Аминова, С. А. Гайбуллаев. Основные методы обезвреживания и утилизации нефтеотходов // Молодой ученый. – 2014. – № 10 (69). –С. 136-137.
9. А. С. Аминова, С. А. Гайбуллаев, К. А. Джураев. Использование нефтешламов – рациональный способ их утилизации // Молодой ученый. –2015. –№ 2 (82). –С. 124-126.
10. Urunov N. S. et al. PIROKONDENSAT TARKIBINING KIMYOVIY TAHLILI //Science and Education. – 2021. – Т. 2. – №. 3. – С. 32-40.
11. G'aybullayev S. A. MEMBRANALI USULDA TABIIY GAZLARDAN GELIY AJRATIB OLISH //Academic research in educational sciences. – 2021. – Т. 2. – №. 5. – С. 1594-1603.
12. Sadriddinovich S. M. et al. INFLUENCE OF THE QUANTITY OF BENZENE ON THE PERFORMANCE CHARACTERISTICS OF GASOLINE //Euro-Asia Conferences. – 2021. – Т. 4. – №. 1. – С. 188-192.
13. Gaybullayeva A. F., Sharipov M. S., Gaybullayev S. A. TABIIY GAZLARDAN GELIY OLISHNING KRIOGEN USULI //Academic research in educational sciences. – 2021. – Т. 2. – №. 4. – С. 571-579.
14. Nilufar Saydyaxyayevna Maxmudova, Saidjon Abdusalimovich G'aybullayev TABIIY GAZLARNI VODOROD SUL'FIDIDAN TOZALASH USULLARINING TASNIFI // Scientific progress. 2021. №5. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/tabiiy-gazlarni-vodorod-sul-fididan-tozalash-usullarining-tasnifi> (дата обращения: 28.05.2021).
15. Sharipov M. S., G'aybullayev S. A. TASHLAMA GAZLARNI NOAN'ANAVIY USULLARDA TOZALASH //Science and Education. – 2021. – Т. 2. – №. 3.
16. Абдулазизов С. С. Ў., Шарипов М. С., Гайбуллаев С. А. МОЙ ФРАКЦИЯЛАРИНИНГ КИМЁВИЙ ТАРКИБИ ВА РЕОЛОГИК ХОССАЛАРИ //Science and Education. – 2021. – Т. 2. – №. 3.