DOI - 10.32743/UniTech.2021.86.5.11722

**ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ СМОЛИСТЫХ (ТАР) ПРОДУКТОВ
ПРИ ПИРОЛИЗЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ УСТЮРТСКОГО ГАЗОКОНДЕНСАТА****Ахмадалиев Махамаджон Ахмадалиевич***д-р техн. наук, доц., кафедра химии,
Ферганский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Фергана
E-mail: Axmataliyev1948@bk.ru***Шарофиддинов Исмоилжон Икромович***магистрант, Ферганский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Фергана
E-mail: litseron@rambler.ru***STUDYING THE FORMATION OF HEAVY RESIN (TAR) PRODUCTS DURING PYROLYSIS
OF HYDROCARBON RAW MATERIALS OF THE USTYURT GAS CONDENSATE****Maxamadjon Axmataliyev***Doctor of Technical Sciences, Associate Professor,
Department of Chemistry, Fergana State University,
Republic of Uzbekistan, Fergana***Ismoiljon Sharofiddinov***Master's student of Fergana State University,
Republic of Uzbekistan, Fergana***АННОТАЦИЯ**

Приведены результаты исследований тар-продукта (тяжелых смолистых продуктов Устюртского газоконденсата), образовавшегося при пиролизе углеводородного сырья. Изучено влияние различных факторов на количественное изменение тар-продукта. Приведены основные физико-химические показатели тяжелой смолы пиролиза, предполагаемые химические реакции его образования.

ABSTRACT

The results of studies (heavy resinous products of the Ustyurt gas condensate) of the tar product formed during the pyrolysis of hydrocarbon raw materials are presented. The influence of various factors on the quantitative change in the product packaging has been studied. The main physicochemical parameters of the heavy resin of pyrolysis, the supposed chemical reactions of its formation, are given.

Ключевые слова: продукты пиролиза, фракционный состав, реакция образования смолы, полимеризация, реакция Дильса – Альдера.

Keywords: pyrolysis products, fractional composition, resin or mation reaction, polymerization, Diels – Alder reaction.

Этиленовые заводы, использующие жидкое сырье, производят крекинг-газы, пиролизный газойль и тяжелое пиролизное масло при высоких температурах. Эта смесь проходит через башню гашения масла (также известную как первичный фракционатор или бензиновый фракционер), где газы (C9 и более легкие) охлаждаются и отделяются от тяжелой нефти. Башня для гашения масла представляет собой тарельчатую колонну. Некоторые колонны для охлаждающего масла могут иметь комбинацию поддонов и насадок. Газы, выходящие из теплообменников транспортной линии при температуре от 400 до 540 °C (от 752 до 1004 °F), охлаждаются прямым впрыском

охлаждающего масла после рециркуляции. Температура газа после закалки составляет примерно 210-230 °C (410–446 °F) [4].

Охлажденный крекинг-газ затем поступает в нижнюю часть башни гашения нефти и дополнительно охлаждается за счет противоточного потока неочищенного бензина, направляемого в верхнюю тарелку башни. Температура над головкой колеблется от 105 до 120 °C (от 221 до 248 °F). Непрерывный побочный поток газойля отбирают из колонны, отгоняют, охлаждают и отправляют на резервуар продукта. Этот газойль имеет диапазон кипения между

тяжелым пиролизным бензином и тяжелым маслом. Кубовый продукт, охлаждающее масло, охлаждается приблизительно до 185 °C (365 °F) в системе парогенератора разбавляющего пара и при теплообмене с другими технологическими потоками. Этот холодный поток охлаждающего масла затем вводят

в пиролизный газ после охлаждения. Чистое охлаждающее масло или жидкий мазут выводится из нижней части башни гашения масла и направляется в отпарную колонну жидкого топлива. Затем остатки отпарной колонны отправляются на резервуар продукции.

Рисунок 1. Система парогенератора

Многие башни Oil Quench страдают от одной или обеих из следующих проблем:

- полимер и образование отложений в башне и теплообменниках Quench Oil;
- повышение вязкости смесей, особенно в нижней части башни гашения масла.

Из-за загрязнения включают производственные потери, увеличение затрат на электроэнергию и чрезмерные затраты на техническое обслуживание. Загрязнение происходит на границе раздела газ/жидкость. Накопленный полимер из сливных стаканов жидкости часто удаляется прямым путем слива в тоннажные бочки.

В некоторых случаях, помимо полимеризации, засорение может также происходить из-за осаждения компонентов типа нафталина, особенно в более холодных частях колонны.

Загрязнение башни гашения пульсации в масле полимеризуемые углеводороды, обнаруженные в сырье, включают стирол, инден, дивинилбензол, 1,3-бутадиен и изопрен. Эти реакционноспособные мономеры могут легко полимеризоваться при высоких температурах посредством свободнорадикальной полимеризации, вызванной температурой и металлом, даже в отсутствие кислорода. Анализы отложений на нескольких заводах по производству этилена показывают, что загрязнение происходит главным образом из-за высокомолекулярных ароматических полимеров, таких как полистирол, полидивинилбензол и полиинден [3].

Также происходят реакции Дильса – Альдера, катализируемые нагреванием, и их можно контролировать путем снижения рабочих температур и концентраций олефинов. Однако это решение может оказаться непрактичным при реальной работе агрегата. Продукты реакции Дильса – Альдера, такие как бифенил, винилнафталин и их изомеры, представляют собой неполярные молекулы с относительно небольшой молекулярной массой и, как ожидается, не будут вносить основной вклад в повышение вязкости мазута. Скорее всего, значительный вклад в вязкость является результатом образования более высокомолекулярных веществ.

Присутствие винилнафталина, соединения, которое может образовываться в результате катализируемой нагреванием реакции стирола с 1,3-бутадиеном, также способно вступать в реакцию свободнорадикальной полимеризации с образованием полимера и молекул с большой молекулярной массой, что увеличивает вязкость реакционной смеси. Однако общее количество этого соединения невелико. На рисунке 2 показан механизм полимеризации. Такие реакции можно контролировать с помощью ингибиторов свободнорадикальной полимеризации. Но так как данные реагенты обходятся дорого, данный полимер в качестве остатка сливается и хранится на полигонах завода в качестве отхода и в данное время мало подлежит переработке. По изученным данным, тяжелые смолы пиролиза (тар-продукт) состоят из 79 % асфальтенов.

Рисунок 2. Механизм полимеризации

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 [1; 2]. Исследовав оставшуюся часть пиролизной смолы, выкипающей выше 230 °С, получили физико-химические значения, приведенные в таблице 1.

Таблица 1.

Физико-химические значения

№	Наименование показателей	Значение
1	Вязкость кинематическая при температуре	
	20 °С, сСт	26,5
	50 °С, сСт	8,9
	100 °С, сСт	2,96
2	Температура вспышки, °С	130
3	Температура плавления, °С	104
4	Плотность при 20 °С, г/см ³	1,05
5	Коксуемость, %	11,7
6	Фракционный состав, °С	
	Н.к.	234
	До 250 °С перегоняется, %	1,0
	До 280 °С перегоняется, %	3,0
	До 300 °С перегоняется, %	8,0
	До 330 °С перегоняется, %	26
	До 340 °С перегоняется, %	40
	До 450 °С перегоняется, %	56

Растворимость тар-продукта в различных растворителях приведена в таблице 2.

Таблица 2.

Растворимость тар-продукта в различных растворителях

№	Наименование растворителя	Степень растворимости при 25±1 °С, %
1	Этилацетат	66,6
2	Хлороформ	63,7
3	Ацетон	65
4	Метанол	67,6

В спиртах (начиная с этанола) и в предельных углеводородах (гексан), в маслах растворимость не наблюдалась. ТСП является полупродуктом и полностью подлежит переработке для получения или

использования в качестве компонента котельного топлива, эффективная углеводородная добавка для производства нефтяного кокса, в качестве наполнителя при производстве анодной массы.

Список литературы:

1. Исследование химического состава пироконденсата пиролизного производства / О.Ш. Кодиров [и др.]. // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. – 2018. – № 9 (54).
2. Официальный сайт СП ООО «Uz-Kor Gas Chemical» / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.uzkor.com/index.php/ru/deyatelnost>.
3. Переработка жидких продуктов пиролиза / А.Д. Беренц, А.Б. Воль-Энштейн, Т.Н. Мухина, Г.А. Аврех. – М. : Химия, 1985.
4. Joseph C. Gentry and Meijuan Zeng. Pygas upgrading for European steam crackers // PTQ. Q1. – 2009. – P. 103–108.