

УДК 661.715.6

**ПУТИ РАЦИОНАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЯЖЁЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА.  
ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЯНОГО КОКСА И СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА  
ДЛЯ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ**

**Е.А. ШУЛЬГА**

*(Представлено: канд. хим. наук, доц. С.Ф. ЯКУБОВСКИЙ)*

*Выполнен комплексный анализ физико-химических свойств остаточных фракций тяжелой смолы пиролиза завода «Полимир» ОАО «Нафтан». Определено, что рассматриваемые фракции характеризуются комплексом свойств достаточных для их использования в качестве сырья коксования, а также для использования сырья при получении пластификаторов цементных систем. Выполнен в лабораторных условиях процесс коксования и изучена микроструктура полученных остатков коксования.*

Тяжелая смола пиролиза (ТСП), образующаяся в процессе промышленного производства низших алкенов термическим пиролизом газов, прямогонного и легкого бензинов, атмосферного и вакуумного газойлей, представляет собой смесь конденсированных алкил- и алкенилароматических углеводородов с двумя и более циклами, содержит также олигомеры алкенилароматических углеводородов, асфальтены и другие высокомолекулярные соединения, выкипающих при температуре выше 170°C. Только в России производство тяжелой смолы пиролиза составляет от 243 000 до 325 000 тонн в год [1-15]. В настоящее время рационального применения не находит, в большинстве случаев используется неэффективно, как компонент котельного топлива [16].

Разработка новых научно обоснованных способов рационального использования тяжелой смолы пиролиза и получение технических материалов, таких как нефтяной кокс, пластификатор для цементных систем с комплексом требуемых свойств является актуальной научной задачей и положительно скажется на эффективности процесса переработки тяжелой смолы пиролиза, и, как следствие, позволит повысить рентабельность этиленовых производств [16-20].

На начальном этапе исследования выполнена разгонка тяжелой смолы пиролиза производства завода «Полимир» ОАО «Нафтан» по Энглеру в соответствии с ГОСТ 2177-82 выделены углеводородные фракции: н.к.-220°C и 220-кк; н.к.-230°C и 230-кк; н.к.-240°C и 240-кк.

Проведен анализ физико-химических свойств остаточных фракций 220-кк, 230-кк, 240-кк тяжелой смолы пиролиза производства завода «Полимир» ОАО «Нафтан»: определены вещества нерастворимых в толуоле ( $\alpha$ -фракция), содержание асфальтенов по методу Маркусона по ГОСТ 11858, проведена экстракция каменноугольного пека смесью растворителей, определена глубина проникновения иглы и степень размягчения каменноугольного остатка, коксуемость ГОСТ ISO 10370-2015, а так же был определен газохроматографический состав исследуемых фракций.

Анализ результатов разгонки тяжелой смолы пиролиза по Энглеру показал, что около 50% приходится на твердый кубовый остаток,

Состав остаточного продукта оптимален для его использования в качестве сырья коксования для получения нефтяного кокса. Содержание веществ, нерастворимых в толуоле ( $\alpha$ -фракция) в исследуемых объектах минимально (не более 0,2% мас.), таким образом сырье является пригодным для получения нефтяного кокса. Коксуемость, определенная микрометодом составила: для фракции ТСП 220-кк – 16,2 %; для фракции ТСП 230-кк - 20%; для фракции ТСП 240-кк - 23%. Общеизвестно, что повышенная коксуемость остатков – это основное требование, предъявляемое к качеству сырья установок коксования: коксуемость должна составлять не менее 14...20%. Таким образом, остаточные фракции тяжелой смолы пиролиза производства завода «Полимир» ОАО «Нафтан» характеризуются комплексом свойств достаточных для их использования в качестве сырья коксования.

Полученные фракции тяжелой смолы пиролиза были проанализированы с помощью газовой хроматографии в ЦЗЛ ОАО «Нафтан» согласно европейскому стандарту по ИОР 744-86 «Определение ароматических соединений в углеводородах методом газовой хроматографии». Анализ приведённых данных показывает, что с увеличением температуры отбора фракции наблюдается уменьшение содержания н-парафиновых углеводородов и инданов. Такие углеводороды как изопарафины и нафтены присутствуют во всех исследуемых фракциях, однако наибольшее их количество сконцентрировано во фракции 180 – 210°C. Таким образом данные дают сведения о том, что можно использовать фр. 210-230°C в качестве сырья для получения суперпластификатора для цементных систем.

Выполнен в лабораторных условиях процесс коксования остаточных фракции 220-кк, 230-кк, 240-кк ТСП производства завода «Полимир» ОАО «Нафтан» при температуре коксования 500°C и продолжительности 30 минут. Проведен анализ микроструктуры полученного остатков коксования при помощи

атомно-силового микроскопов микроскопа NT-206 при общем увеличении до 30 нм. Результаты микро-структурного анализа поверхности показали (рис.1), что структура нефтяного кокса изотропная, с утяжелением сырья появляется анизотропные включения. Наблюдаются единичные элементы похожие на трубки, возможно, фрагменты игольчатого кокса.

Так же в лабораторных условиях был получен суперпластификатор для цементных систем из тяжелой смолы пиролиза. Была выбрана технология смешения алкилбензолов и ТСП, нагрев до 160°C, после чего к ним была добавлена серная кислота. Оптимальное время сульфирования 30 минут. Результаты исследования представлены в таблице 1.

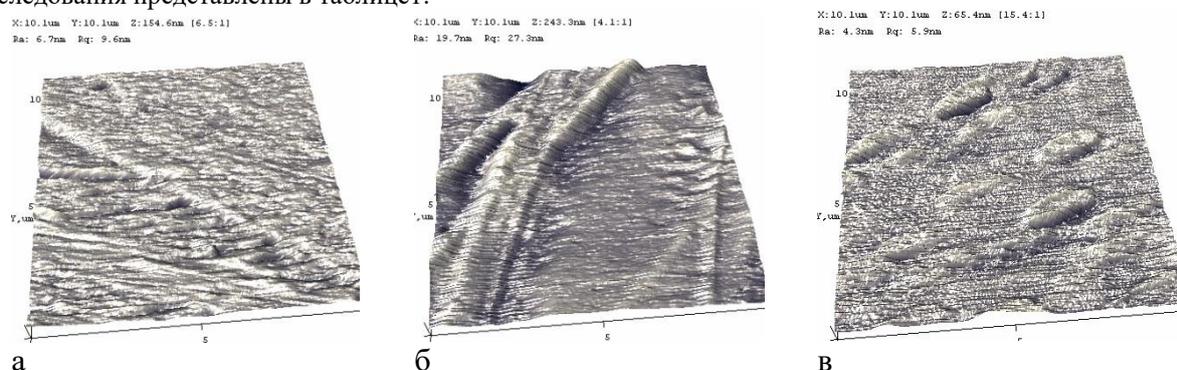


Рисунок 1. – Поверхность остатков коксования фр. ТСП: а–220-кк, б–230-кк, в–240-кк

Таблица 1. – Анализ полученного скперпластификатора для цементных систем

№ опыта	Сульфлируемая фракция, °С	Алкилбензолы С <sub>10+</sub> , мл	Кислота H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , мл	Расплав, мм	
				на 0,2	на 0,4
1	Исходная ТСП, 10 мл	5	12	35x44	85x70
2	Исходная ТСП, 10 мл	-	8	45x50	53x48
3	180 – 210, 10 мл	5	12	45x45	50x50
4	180 – 210, 10 мл	-	8	52x60	40x40
5	210 – 220, 10 мл	5	12	40x42	52x55
6	210 – 220, 10 мл	-	8	45x40	35x35
7	210 – 230, 10 мл	5	12	66x69	70x65

Проведенные исследования позволили прийти к выводу, что эффективным альтернативным направлением рационального использования тяжелой смолы пиролиза производства завода «Полимир» ОАО «Нафтан», является его использование в качестве сырья коксования для получения нефтяного кокса, а также при получении суперпластификатора для цементных систем.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Инновационный подход к переработке тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья /Булавка Ю.А., Якубовский С.Ф., Хохотов С.С., Ляхович В.А.// Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России: Сборник тезисов XII Всероссийская научно-техническая конференция (12-14 февраля 2018 г., г. Москва). – РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина. – Москва, 2018.-С.209.
2. Рациональная переработка тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья /Ю.А. Булавка, В.А. Ляхович, С.Ф.Якубовский // Tatarstan UpExPro 2018: материалы II Международной молодежной конференции (14–17 февраля 2018 г., Казань). – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2018. –С.120-121.
3. Инновационный подход к переработке тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья /Булавка Ю.А., Якубовский С.Ф., Хохотов С.С., Ляхович В.А.// Сборник трудов XII Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России». – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2018. –С.23-26.
4. Получение товарных продуктов из тяжелой смолы пиролиза / Булавка Ю.А., Якубовский С.Ф., Ляхович В.А.// Актуальные вопросы современного химического и биохимического материаловедения: материалы V Международной молодежной научно-практической школы-конференции (г. Уфа, 4-5 июня 2018 г.) / отв. ред. О.С. Куковинцев. - Уфа: РИЦ БашГУ, 2018-С. 54-57.
5. Современные направления переработки тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья /Ю.А. Булавка, В.А. Ляхович, А.С. Москаленко// Новые технологии – нефтегазовому региону: материалы Международной научно-практической конференции/ отв. ред. П. В. Евтин. – Тюмень: ТИУ, 2018. – С.31-33.

6. Rational refining of heavier cut of pyrolysis gas oil of hydrocarbon feed/Yu.A. Bulauka, V.A. Liakhovich, D.S. Yukhno, S.F. Yakubouski // Сборник докладов 72-й Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ – 2018» (23-26 апреля 2018 г. Москва). – Том 3. – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2018. – С.293.
7. Получение нафталина - нового для белорусского рынка продукта малотоннажной химии /Ю.А. Булавка, С.Ф. Якубовский, В.А. Ляхович// Сборник материалов 4-го Белорусско-Балтийского форума «Сотрудничество – катализатор инновационного роста», Минск, 31 мая-1 июня 2018 года, г. – Минск: БНТУ, 2018. – С.62-63.
8. Направления использования тяжелой смолы пиролиза /Е.А. Шульга, Н.С. Вашкова//Электронный сборник трудов молодых специалистов Полоцкий государственный университет. Сер. Промышленность. – Выпуск 30(100). – С.336-337.
9. Сравнительная оценка растворяющей способности углеводородов и спиртов по отношению к нафталину/Якубовский С.Ф., Булавка Ю.А., Казак Е.В.//Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В, Промышленность. Прикладные науки. - 2016. - № 3. - С. 160-163.
10. Сольватирующая способность растворителей различной природы по отношению к нафталину/ Е.В. Казак, С.Ф. Якубовский, Ю.А. Булавка//Химия и жизнь: сб. тез. и докл. междунар. науч. -практ. конф. / Новосибир. гос. аграр. ун-т.– Новосибирск, 2016. – С. 206-209.
11. Азеотропная ректификация нафталинсодержащей фракции тяжелой смолы пиролиза /Е.В. Казак, С.Ф. Якубовский, Ю.А. Булавка// Сборник научных работ студентов Республики Беларусь «НИРС 2016» / В. Л. Богуш (председатель) [и др.] - Минск : Издательский центр БГУ, 2017. - С. 97-98.
12. Получение нового для белорусского рынка продукта нефтехимии – нафталина/ Ю.А. Булавка, С. Ф. Якубовский, С. С. Хохотов//Горизонты и перспективы нефтехимии и органического синтеза: материалы Международной научной конференции-Уфа: Изд-во «Реактив», 2018. – С.138-139.
13. Разработка эффективной технологии извлечения нафталина из тяжелой смолы пиролиза /Ю.А. Булавка, С.Ф. Якубовский// Инновационные материалы и технологии: материалы докладов Международной научно-технической конференции молодых ученых. – Минск: БГТУ, -2019. – С.211-214.
14. Rational refining of heavier cut of pyrolysis gas oil / Bulauka Yu., Yakubouski S.// Abstract book of 10th International Youth Scientific and Practical Congress «Oil and Gas Horizons», Moscow, November 19-22, 2018.- Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University). – Moscow, 2018. – p.61.
15. Process to extract high purity naphthalene from the heavier gas oil fraction from naphtha crackers producing ethylene/Y.A. Bulauka, S.F. Yakubouski// Scientific Conference Abstracts of XV International Forum-Contest of Students and Young Researchers « Topical issues of rational use of natural resources», St. Petersburg, May 13-17, 2019.- Saint-Petersburg Mining University. - St. Petersburg,2019. – P. 24
16. PGO Processing with azeotropic rectification to extract naphthalene /Y.A. Bulauka, S.F. Yakubouski// Topical Issues of Rational Use of Natural Resources 2019- Litvinenko (Ed) , 2020 Taylor & Francis Group, London, ISBN 978-0-367-85720-2, CAT# 349509 <https://doi.org/10.1201/9781003014638>, -Volume 2 - P.495-501.
17. Variety of heavy residual oil applications /Shulha A., Vashkova N., Jakubovskij S.//European and national dimension in research. Technology = Европейский и национальный контексты в научных исследованиях: Electronic collected materials of XI Junior Researchers' Conference, Novopolotsk, May 23-24, 2019 / Polotsk State University; ed. D. Lazouski [et al.]. – Novopolotsk, 2019. – P.96-97.
18. Перспектива расширения сырьевой базы для получения игольчатого кокса / И.Р. Хайрудинов, А.А. Тихонов, М.М. Ахметов // Башкирский химический журнал. – 2011. – №3.
19. Нефтяной кокс. / Красюков А.Ф. – М. Химия, 1966. – 264 с.
20. Нефтяной кокс. / Гимаев Р.Н. – М.: Химия, 1992. – 80 с.