

УО «Белорусский государственный технологический университет»

Министерство образования Республики Беларусь

Белорусский государственный концерн по нефти и химии

Государственный комитет по науке и технологиям

Национальная академия наук Беларуси

Министерство экономики Республики Беларусь

Национальное агентство инвестиций и приватизации
Республики Беларусь

Исполнительный комитет СНГ

Постоянный Комитет Союзного государства

Россотрудничество

Министерство промышленности Республики Беларусь

Белорусский государственный концерн по производству
и реализации товаров легкой промышленности

НЕФТЕХИМИЯ – 2019

МАТЕРИАЛЫ

**II Международного научно-технического
и инвестиционного форума по химическим
технологиям и нефтегазопереработке**

16–18 октября 2019 г.

Минск, Республика Беларусь

PETROCHEMISTRY – 2019

PROCEEDINGS

**II INTERNATIONAL SCIENCE, TECHNOLOGY AND INVESTMENT
FORUM ON CHEMICAL ENGINEERING AND OIL AND GAS PROCESSING**

October 16–18, 2019

Minsk, the Republic of Belarus

УДК 665.7

НЕФТЕХИМИЯ – 2019 : материалы II Междунар. науч.- техн. и инвестиц. форума по хим. технологиям и нефтегазоперераб., Минск, 16–18 сентября 2019 г. – Минск : БГТУ, 2019. – 247 с. – ISBN 978-985-530-797-7.

Сборник составлен по материалам докладов II Международного научно-технического и инвестиционного форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке «НЕФТЕХИМИЯ – 2019».

В представленных докладах отражены мировые тенденции нефтехимии, нефте- и газопереработки, вопросы, касающиеся модернизации предприятий концерна «Белнефтехим», представлены научные достижения в области технологий химических и нефтехимических производств, применения новых технологий и технических средств при эксплуатации месторождений углеводородов, разработки перспективных технологий и оборудования на основе полимерных композиционных материалов, освещены экологические проблемы химических и нефтехимических производств и пути их решения.

Сборник предназначен для работников различных отраслей экономики, научных сотрудников, специализирующихся в соответствующих областях знаний, аспирантов и студентов учреждений высшего образования.

Секция I

**ПЕРСПЕКТИВЫ, СТРАТЕГИЯ РАЗВИТИЯ
И НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКИХ
И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ.
ИНВЕСТИЦИОННЫЕ ПРОЕКТЫ**

UDC 665.6

Al-Razoqi A.A., Grushova E. I.,

Ashraf S. Shareef., Usheva O.V.

(Belarusian State Technological University,
Imam Ja'afar Al - Sadiq University)

**INTENSIFICATION OF PETROLEUM OILS PRODUCTION
TECHNOLOGICAL PROCESSES**

The growing needs of various sectors of the economy in fuels, organic solvents, lubricant oils, bitumen binders, etc. make it necessary to intensify the processing of crude oil as the main source of raw materials for petrochemical synthesis. An important direction in solving this problem is the development of technological methods that ensure fuller use of the potential of crude oil and improvement of petroleum products quality.

Traditionally, the above-stated tasks were carried out through the improvement of technological schemes of main and auxiliary equipment, etc. However, this method requires considerable material and time costs and may be constrained by a lack of new engineering developments.

In this regard, a very promising technological technique is the use of modifying additives to regulate phase transitions in the processes of crude oil processing in order to intensify them.

Production of base petroleum oils is a multi-stage process [1], the efficiency of which is influenced by a lot of factors, including the completeness of the extraction of oil fractions in atmospheric-vacuum distillation of oil, the selectivity of the removal of low-index components (resinous-asphaltene substances, sulfur- and oxygen-containing compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons with short side chains) from oil distillates, as well as the clarity of the separation of the latter into the base oil and concentrate of solid hydrocarbons – gatch.

This is confirmed by the results of studies presented in the paper [2]. Experimental data show that the increasing the productivity of solvent

extraction units and dewaxing plants with simultaneous improvement of the quality of produced oils significantly depends on the efficiency of the atmospheric-vacuum distillation, namely, on the yield and quality of oil distillates. A wide fractional composition of distillates makes it difficult to select the right conditions for selective phenol purification and dewaxing, reduces the yield of the target products.

Our earlier studies of the atmospheric-vacuum distillation of oil have showed that distillation in the presence of modifying additives (tetrahydrofurfuryl alcohol, tetramethylene sulfone, etc.) can increase the selection of distillate fractions, including the selection of oil distillates during vacuum distillation of fuel oil [3, 4].

In this paper, the influence of modifying additive on the processes of selective purification and dewaxing in the production of base oils has been studied. Cyclohexanol, an intermediate product obtained by oxidation of cyclohexane synthesis in ϵ -caprolactam, has been used as a modifying additive to solvents of selective purification and dewaxing processes.

At the first stage of the research it has been found that cyclohexanol as an additive to the base solvents of selective purification of oils and extractive crystallization can improve the performance of these processes: the yield of raffinate increases, its viscosity index, oil loss decreases at the dewaxing stage [5].

This paper presents the findings of influence cyclohexanol on the performance of clean separation of oil distillate carried out by “inverse” scheme, i.e., first distillate is subjected to dewaxing, and then dewaxed oil is purified from misconducting components with liquid extraction.

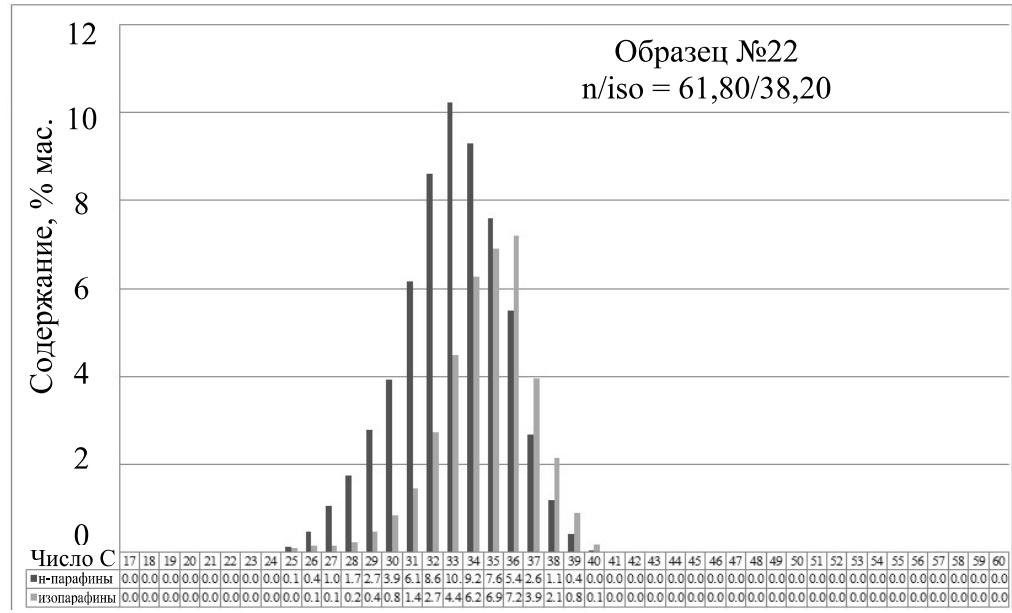
Table 1 shows the data characterizing the vacuum distillate dewaxing.

Table 1 – The results of dewaxing a vacuum distillate VD-3 ($n_D^{50} = 1,5019$) (ratio solvent : raw material is 3 : 1 (volume part))

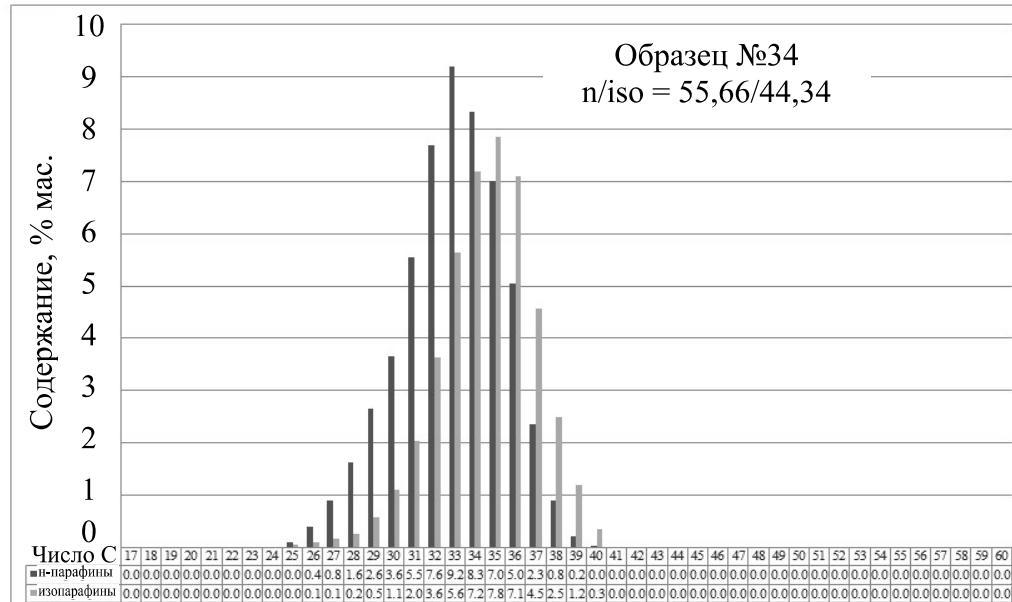
Experiment number	Solvent	Gatch			
		output, mass. %	t_{INI}	n_D^{50}	n-paraffins <i>i</i> -paraffins
1	Acetone – toluene (60 : 40)(mass. p.)	6,9	57	1,4639	1,62
2	Acetone – toluene + 1,5 mass. % cyclohexanol	6,25	63	1,4344	1,26

The figure shows the distribution of paraffin hydrocarbons of normal and isostructure in the obtained samples of gatches.

As it can be seen from the above data, the introduction of cyclohexanol in the composition of the dewaxing solvent leads to a decrease in the output of paraffin concentrate, but its melting point increases from 57 °C to 63 °C.



A



B

A – gatch obtained by experience 1; *B* – gatch obtained by experience 2

**Figure – Distribution of paraffin hydrocarbons
of normal and isostructure in gatch**

This is due to the higher content of paraffin hydrocarbons in the gatch, since the refractive index of the gatch of experiment 2 is less than for the gatch of experiment 1.

Table 2 presents the results of selective purification of the samples of dewaxed oils.

Table 2 – Results of selective purification of dewaxed oil with N-methylpyrrolidone (ratio solvent : raw material is 2: 1 mass. p., temperature 50 °C)

Indicator	Dewaxed oil	
	experiment 1	experiment 2
Raffinate output, mass. %	62,2	61,1
Refractive index of the raffinate, n_D^{50} :	1,4860	1,4845
Spectral coefficients:		
$C_{A_1} = \frac{D1600}{D720}$	1,24	1,64
$C_{A_2} = \frac{D810}{D1600}$	1,30	0,85
$C_{\Pi} = \frac{D720}{D1460}$	0,88	1,36
$C_P = \frac{D1380}{D1460}$	1,08	1,10

According to the table 2, the raffinate isolated from dewaxed oil in experience 2, in the degree of purification from undesirable components exceeds the raffinate obtained with selective clearing of dewaxed oil in experience 1.

Due to the higher degree of paraffinicity (C_{Π}), degree of branching (C_P) and a smaller conditional ratio of polycyclic aromatic compounds to the total content of aromatic structures, the refractive index (n_D^{50}) of the base oil of experiment 2 is lower than experiment 1.

Thus, implementing the “reverse” scheme of separation and purification of the oil fraction, the introduction to solvent extractive crystallization (acetone – toluene) of modifying additive (cyclohexanol) allows to intensify the process of obtaining the base oil during the processing of the vacuum distillate.

References

1. Technology and Equipment of Oil and Gas Refining Processes / S. P. Ahmetov [et al.]. – SPb.: Nedra, 2006. – 868 p.
2. Usmanov, R. M. Influence of Raw Material Preparation on the Process of Selective Purification of Oil / R. M. Usmanov, R. T. Yakushev // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 1986. – No.2. – P. 40–41.
3. Grushova, E. I. Effects of Polar Organic Substances on the Dis-tillates Yield in Atmospheric and Vacuum Distillation of Crude Oil / E. I. Grushova, Ashraf S. Sharif // Petroleum Chemistry. – 2014. – Vol. 54, No.3. – P. 225–228.
4. Sharif, A. S. Sh. Intensification of Crude Oil Straight Distillation by Using Activating Additives: Abstract of Dissert. ... Cand. of Tech. Sciences: 05.17.04 / A. S. Sh. Sharif; Belarus. State Technol. Univ. – Minsk, 2016. – 19 p.
5. Grushova, E. I. The Effect of Cyclohexanol in Extraction Processes in the Production of Mineral Oils / E. I. Grushova, Al-Razooqi A. A., Alrashedi A. R. // International Journal of Petroleum and Petrochemical Engineering. – Vol. 3, Issue 4, 2017. – P. 78–80.

УДК 66.061

Гайле А.А.

Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический университет)

**НАПРАВЛЕНИЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ
ВЫДЕЛЕНИЯ БЕНЗОЛА И ЕГО ГОМОЛОГОВ
ИЗ КАТАЛИЗАТОВ РИФОРМИНГА И ПИРОКОНДЕНСАТОВ**

В Санкт-Петербургском государственном технологическом институте в течение более 50 лет проводятся исследования, направленные на повышение эффективности выделения бензола, толуола, ксиолов из катализаторов риформинга и пироконденсатов методами экстракции, экстрактивной и азеотропной ректификации, а также с использованием комбинированных процессов [1].

В результате предложен ряд направлений повышения эффективности выделения бензола и его гомологов с применением селективных растворителей:

1. Использование индивидуальных растворителей, превосходящих по сочетанию групповой селективности и растворяющей способности наиболее эффективные экстрагенты и растворители для экстрактивной ректификации, применяющиеся в промышленности, – сульфолан, N-метилпирролидон, N-формилморфоролин.

В СПбГТИ(ТУ) с помощью метода газожидкостной хроматографии определены предельные коэффициенты активности углеводородов различных классов в более чем 500 полярных растворителях и рассчитана их селективность по отношению к ароматическим и непредельным углеводородам [2]. Установлена возможность оценки селективности растворителей с использованием корреляционных уравнений, аналогичных уравнениям Гамметта-Тафта, применяющимся для прогнозирования реакционной способности органических соединений. Позднее, когда стали более совершенными квантово-химические методы расчета распределения зарядов атомов в молекулах, нами была установлена более универсальная корреляция групповой селективности растворителей различных классов на примере модельной разделяемой системы гексан-бензол с критерием силового поля молекул растворителей – суммой всех положительных зарядов атомов, отнесенной к молярному объему ($\sum q_i^+ / V_s$). Чем выше значение этого критерия, тем более стабильны π -комплексы аренов (или непредельных углеводородов) с полярным растворителем и тем больше его селективность.

С учетом установленных корреляций были предложены высокоэффективные экстрагенты аренов – N-метилморфолинон-3, N-ацетилоксазолидин, N-метилоксазолидинон-2, тиетан-1-оксид, тиофан-1-оксид, 2-метилтиетан-1,1-диоксид, а также растворители с высокой растворяющей способностью для процессов экстрактивной ректификации – тетрагидрофурфурилоксипропионитрил, пентафторбензонитрил, пентафторнитробензол и другие. Пентафторнитробензол образует даже с бензолом настолько стабильный π -комплекс ярко-красного цвета, что он существует в твердом состоянии при комнатной температуре. К сожалению, отсутствует промышленное производство предложенных селективных растворителей, хотя некоторые из них, например, N-метилморфолинон-3 и N-ацетилоксазолидин могут быть получены сравнительно несложно из доступного сырья.

2. Использование смесей селективных близкокипящих растворителей, образующих азеотропы с минимальной температурой кипения и с эндотермическим эффектом смешения, т.е. слабоассоциированных смесей. Ранее для повышения растворяющей способности ди- и триэтиленгликолей предлагалось использовать их смеси с N-метилпирролидоном, диметилформамидом, N,N-диметилацетамидом. Однако, все эти добавляемые растворители образуют стабильные водородные связи с гликолями, т.е. получаются ассоциированные смеси экстрагентов, что приводит к неаддитивному изменению их растворяющей способности, в меньшей степени, чем по расчету, а также к снижению селективности.

Нами предложена в качестве экстрагента аренов смесь триэтиленгликоля с сульфоланом, проявляющая как повышенную селективность, так и растворяющую способность к аренам по сравнению с триэтиленгликолем. Смешение этих растворителей сопровождается эндотермическим эффектом, что свидетельствует об отсутствии сильной ассоциации их молекул. Кроме того, вследствие близких температур кипения растворителей образуется азеотропная смесь с минимальной температурой кипения, что облегчает регенерацию смешанного экстрагента. Смесь ТЭГ- сульфолан применяется с 2000 г. на установке ЛГ-35-8/300Б ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез». Соотношение смешанного экстрагента к риформату фракции 62-105°C удалось снизить с 8 : 1 для ТЭГ до 5 : 1 мас. при содержании сульфолана 30% мас.

Снижение расхода циркулирующего экстрагента позволило решить экологическую проблему снижения содержания бензола в автомобильных бензинах до требующегося уровня – менее 1%. Из катализата риформинга широкой бензиновой фракции стали выделять бензольную фракцию ректификацией и направлять её в качестве

дополнительного вида сырья в блок экстракции установки ЛГ-35-8/300Б. Содержание бензола в автомобильных бензинах снизилось до 0,5% мас. и дополнительно выделяется около 20 тыс. т /год бензола.

В первые месяцы эксплуатации установки были выявлены повышенные потери сульфолана, обусловленные тем, что его примеси попадают в экстракт и труднее отмываются водой, чем примеси ТЭГ. В результате переобвязки блока водной экстракции, когда стали промывать не весь экстракт, а кубовый остаток толуольной колонны, доля которого составляет 2–3 % от экстракта, потери сульфолана нормализовались.

3. Модификация состава селективного растворителя «Тектив – 100», применяющегося на установке экстрактивной ректификации для выделения бензола американской фирмы GTC; такие установки эксплуатируются в г. Кириши, а ещё ранее в г. Мозыре. При пуске установки возникли проблемы, связанные с неоптимальным составом «Тектива – 100»: из-за недостаточно высокой растворяющей способности растворителя на тарелках колонны экстрактивной ректификации возможно расслаивание жидкости, что снижает эффективность процесса. Нами получен патент на использование смеси «Тектива – 100» с N-метилпирролидоном (N-МП), проявляющей синергетический эффект. Так, коэффициенты относительной летучести системы гептан – бензол при массовом соотношении растворителей к сырью 2 : 1 в присутствии «Тектива – 100» равны 1.35, N-МП 1.69, а в смеси «Тектива – 100» с 70 % N-МП – 2.34. Можно вообще отказаться от дорогостоящего «Тектива – 100», а использовать смеси сульфолана с N-МП, также проявляющие синергетический эффект [4].

4. Использование вместо неселективного процесса простой ректификации метода азеотропной ректификации для удаления примесей насыщенных углеводородов из ароматического экстракта. В качестве азеотропобразующего агента целесообразно применять высокооктановые добавки к бензину – фэттерол, этанол, трет-бутанол, не требующие регенерации.

Аналогично выделение ксиолов из узкокипящей фракции риформата можно более эффективно проводить не простой ректификацией (единственная установка в мире в ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»), а из более ширококипящей фракции азеотропной ректификаций с 2-бутанолом – высокооктановым растворителем без его регенерации.

5. Комбинирование взаимно-дополняющих друг друга процессов экстрактивной ректификации и экстракции для выделения аренов С₆ – С₈ из катализаторов риформинга. На первой стадии – экстрактивной ректификации практически полностью выделяются толуол, этилбензол и ксиоловы, а значительная часть бензола затем наиболее легко

экстрагируется из дистиллята. В качестве селективных растворителей предложено использовать смеси сульфолана с N-МП с преобладанием последнего на первой стадии (70% мас.), а на стадии экстракции – с преобладанием сульфолана (90% мас.). Регенерация растворителей может проводиться из объединенного потока кубового остатка колонны экстрактивной ректификации и экстрактной фазы. В результате комбинирования процессов можно существенно снизить суммарное соотношение растворителей к сырью.

6. Выделение аренов из риформата широкой бензиновой фракции экстракцией сульфоланом при невысоком соотношении его к сырью (около 1.6 : 1 мас.) позволяет при небольших энергозатратах снизить содержание бензола до одного 1% мас., а суммы аренов в рафинате до 30% мас. в соответствии с требованиями к бензину и выделить бензол, толуол и арены С8 со степенью извлечения 95, 77 и 69 % соответственно.

Литература

1. Гайле А.А. Селективные растворители. Разделение и очистка углеводородсодержащего сырья/ А.А. Гайле, В.Е. Сомов, А.В. Камешков. – СПб.: Химиздат, 2019. – 896 с.
2. Предельные коэффициенты активности углеводородов в селективных растворителях: Справочник/ Под ред. А.А. Гайле. – СПб.: изд-во С.-Петербург. ун-та, 2002. – 128 с.
3. Гайле, А.А. Сульфолан. Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя/ А.А. Гайле, В.Е. Сомов. – СПб.: Химиздат, 2014. – 392 с.
4. Гайле, А.А. Процессы разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа/ А.А Гайле, В.Е. Сомов, А.В. Камешков. – СПб.: Химиздат, 2018. – 432 с.

УДК 665.775.4

**Грушова Е.И., Станько М.В.,
Горошко М.А., Близнецова Г.Д.**
(Белорусский государственный технологический университет)

РАЦИОНАЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ОКИСЛЯЕМОГО НЕФТЯНОГО ГУДРОНА

К числу наиболее перспективных способов регулирования эксплуатационных характеристик дорожных битумных вяжущих относится модификация нефтяного окисленного битума специальными

структурирующими добавками – полимерами различного состава и строения с получением так называемых полимербитумных вяжущих (ПБВ) [1,2]. При введении структурообразующего полимерного модификатора в состав битума, его температура размягчения и динамическая вязкость существенно возрастают, а растяжимость при 25 °C заметно снижается [3]. Однако данный метод модификации имеет существенные недостатки обусловленные, например, высокой стоимостью полимер-модификаторов и, соответственно, удорожанием производимого битумного вяжущего, фазовой неустойчивостью. Избежать в определённой степени эти недостатки возможно, если использовать для модификации вещества, способные химически связываться с базовыми компонентами окисленного битума – асфальтенами и смолами. К числу таких модификаторов относится, например, разработанный фирмой DuPont реагент ELVALOY 4170 RET [2]. Тем не менее использование данного модификатора связано значительными временными и энергетическими затратами, так как для полного растворения этого реагента и реакции его с компонентами битума требуется 3–5 часов и температура 190–200 °C.

Для улучшения структурно-механических показателей и сохранения фазовой стабильности битума предложено внутреннюю каркасную структуру в битумном вяжущем создать за счёт сшивания компонентов исходного битума, содержащих гетероатомные фрагменты, с помощью добавки бифункционального соединения – толуолдизоцианата [4]. Для этого добавку в количестве 0,25–3,0 % вводили в расплавленный битум и при температуре 140 °C перемешивали смесь в течение 4 часов. Полученное в указанных условиях битумное вяжущее превосходило исходный битум по ряду структурно-механических свойств – адгезии, растяжимости, температуре размягчения. Однако реализация и данного метода модификации требует дополнительных затрат на нагрев и перемешивание.

В настоящей работе нами с целью улучшения эксплуатационных характеристик нефтяного битумного вяжущего предлагается рациональный способ создания внутренней каркасной структуры в вяжущем за счёт введения добавки этиленгликоля в окисляемый нефтяной гудрон. В процессе термического окисления гудрона по традиционной технологии будут образовываться гидроксильные, карбоксильные, сложно-эфирные группы, а вводимая добавка модификатора позволит интенсифицировать образование каркасной структуры вяжущего за счёт участия в процессе сшивки с образующимися реакционноспособными группами компонентов окисляемого гудрона. В таком варианте процесса

окисление исходного сырья и структурирование вяжущего за счёт вводимой добавки протекают одновременно и не требуют дополнительных временных и энергетических затрат. Кроме того, процесс модификации будет в определённой степени препятствовать протеканию реакции декарбоксилирования и, соответственно, в образующемся вяжущем будет больше содержаться кислородсодержащих фрагментов, благоприятно влияющих на адгезию битума к минеральным материалам.

Для реализации предлагаемого варианта структурирования битумного вяжущего в разогретый до 70 °С гудрон вводили при перемешивании 0,5–3,0 мас. % этиленгликоля и полученную смесь подвергали окислению при 240 °С в течение 6 часов.

В таблице и на рисунке представлены результаты, позволяющие сопоставить качество битумных вяжущих, полученных при окислении нефтяного гудрона и гудрона, содержащего добавку – модификатор, а также влияние на процесс окисления количества вводимого этиленгликоля и продолжительности процесса окисления.

Согласно данным, представленным в таблице – процесс модификации бифункциональным соединением влияет на структурно-механические свойства битума. При введении в исходное сырьё 0,5 мас. % этиленгликоля пластичность битума несколько возрастает. Введение в гудрон 1,0 мас. % модификатора повышает температуру размягчения на 5 °С и снижает пенетрацию. Однако эти показатели изменяются в противоположном направлении при содержании в гудроне 3 мас. % этиленгликоля. По-видимому, более жесткая структура в опыте 2 обусловлено образованием эфирных мостиков модификатора только с компонентами окисляемого гудрона. С увеличением содержания этиленгликоля в гудроне (опыт 3) в образовании мостиков могут участвовать не только мономеры, но и димеры модификатора, что приводит к получению более пластичного вяжущего.

Таблица – Структурно-механические характеристики битумов, полученных при окислении гудрона и гудрона, содержащего этиленгликоль

Показатель	Содержание этиленгликоля в гудроне, мас. %			
	0	0,5	1	3
Номер опыта	4	1	2	3
Температура размягчения по КиШ, °С	53	50,9	58,3	55,1
Глубина проникновения иглы, 0,1 мм при 25 °С	67	75	52	63
Температура хрупкости, °С	-16,8	-18,9	-6,4	-10,9
Адгезия, баллы	2	2	1	1

Согласно графическим данным (рисунок) модифицирующая добавка ускоряет процесс структурирования. Однако при возможности участия в «сшивке» димеров этиленгликоля этот процесс несколько замедляется.

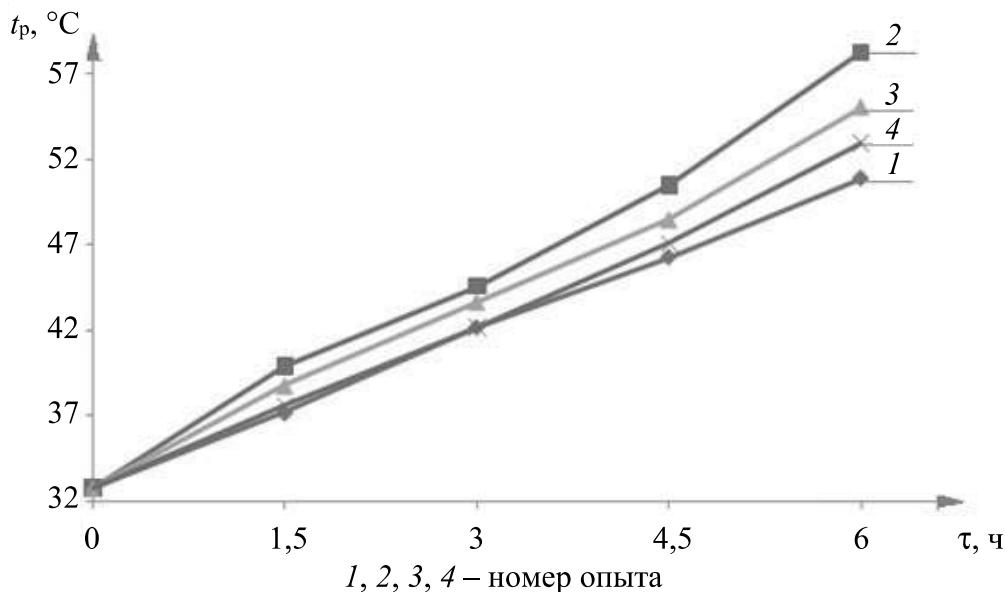


Рисунок – Зависимость температуры размягчения от продолжительности окисления гудрона

Таким образом, результаты выполненных исследований показывают, что регулировать внутреннюю каркасную структуру битумного вяжущего можно более рациональным способом – вводить полифункциональные модификаторы в окисляемый гудрон.

Литература

- Полякова, С. В. Применение модифицированных битумов в дорожном строительстве / С. В. Полякова // Стройпрофиль. – 2001. – №10. – С. 12–14.
- Галкин, А. В. Влияние параметров совмещения на свойства битумов, модифицированных стирол-бутадиен-стиролом / А. В. Галкин, Я. И. Пыриг // Вестник ХНАДУ. – 2014. – Вып.04. – С. 115–120.
- Житов, Р. Г. Радикальная полимеризация стирола и метакрилатов в среде нефтяного битума / Р. Г. Житов, В. Н. Кижняев, А. И. Смирнов // Клей. Герметики. Технологии. – 2012. – №3. – С. 25–29.
- Модифицирующие присадки к дорожным битумам / П. И. Грязнов [и др.] // Химия и химическая технология. – 2012. – Т. 55, Вып. 10. – С. 89–91.

УДК 665.772.3, 665.7.03

Карпенко О.В., Грушова Е.И.

(Белорусский государственный технологический университет)

**СОЗДАНИЕ УСЛОВИЙ ДЛЯ РАСШИРЕНИЯ ЛИНЕЙКИ
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПАРАФИНА
НЕФТЯНОГО ТВЕРДОГО МЕТОДОМ
СТАТИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

В настоящее время существует множество различных технологий получения товарного твердого нефтяного парафина. Однако все они могут быть разделены на два способа: обезмасливание гачей с применением избирательных растворителей и способом потения. Кроме того, имеются (но не нашли широкого распространения) установки эмульсионного обезмасливания гача и обезмасливания гранулированного гача.

Наиболее широкое распространение получили методы выделения нефтяного парафина кристаллизацией с применением избирательных растворителей, так как они являются универсальными в части используемого сырья. Вместе с тем данные методы являются наиболее сложными и дорогостоящими, поскольку характеризуются высокими энергетическими затратами на охлаждение сырьевой смеси и регенерацию растворителей, малым выходом целевой продукции, большим расходом растворителей на разбавление сырья, низкой скоростью фильтрации сырья.

В этой связи актуальными становятся технологии получения твердого нефтяного парафина кристаллизацией без использования растворителей. Однако данный способ имеет ограничения по фракционному составу используемого сырья – гача в целях обеспечения протекания процесса в оптимальных условиях [1, 2].

Задача, на решение которой направлена данная работа, является создание условий для переработки высоковязких гачей методом статической кристаллизации.

Решение поставленной задачи состоит в том, что получение парафина осуществляется методом статической кристаллизации гача с использованием добавки органических веществ локально воздействующих на интенсивность межмолекулярных взаимодействий как в жидкой среде, так и между компонентами жидкой среды и твердой фазы [3].

В данной работе в качестве активирующей добавки использовали изопропиловый спирт в количестве 0,1–5% от массы перерабатываемого сырья. Процесс обезмасливания и анализ продуктов проводили по известным методикам [2].

Анализ результатов выполненных экспериментов показывает, что выделение парафина из высоковязкого гача, содержащего добавку изопропилового спирта, при сохранении одинакового выхода отеков и расплава позволяет сократить время осуществления процесса на 1-2,2 часа, снизить температуру процесса сбора отеков и увеличить содержание парафинов нормального строения в расплаве не менее, чем на 1,5 процентных пункта (таблица).

Таблица – Результаты эксперимента выделения парафина из высоковязкого гача, содержащего добавку изопропилового спирта

	№ 1 (гач без добавки)	№ 2 (гач + добавка 0,1 %)	№ 3 (гач + добавка 0,5 %)	№ 4 (гач + добавка 5 %)	№ 5 (гач + добавка 0,05 %)
ГАЧ					
температура плавления, °C	55,5	55	55	54,5	55,5
содержание масла, %	8,77	9,10	9,08	9,12	8,79
содержание n/iso, %	43,8/56,2	44,8/55,2	44,2/55,8	44,5/55,5	44,0/56,0
1-Й ОТЕК					
выход, %	21	21	21	21	21
температура процесса, °C	45–53	45–53	45–50,7	45–50	45–53
время процесса, ч	7,83	6,67	4,75	4,25	7,7
температура плавления, °C	47,5	47	46	45,5	47,5
содержание масла, %	12,49	13,90	13,6	14,4	12,12
содержание n/iso, %	31,7/68,3	29,5/70,5	31,7/68,3	30,7/69,3	31,9/68,1
2-Й ОТЕК					
выход, %	27	27	27	27	27
температура процесса, °C	53–59	53–59	50,7–59	50–59	53–59
время процесса, ч	4,67	4,75	5,5	5,75	4,77
температура плавления, °C	52,5	52	51	50,5	52,5
содержание масла, %	9,60	9,63	10,32	11,62	9,57
содержание n/iso, %	40,5/59,5	39,6/60,4	33,6/66,4	34,7/65,3	41,3/58,8
РАСПЛАВ					
выход, %	52	52	52	52	52
температура плавления, °C	58,5	58,5	59	59	58,5
содержание масла, %	6,04	6,48	6,03	5,88	6,12
содержание n/iso, %	50,8/49,2	52,1/47,9	55,9/44,1	57,6/42,4	50,9/49,1

В процессе выделения твердого парафина из гачей добавка изопропилового спирта остается в масляном отеке и может выполнять функцию, например, депрессорной присадки.

Литература

1. Карпенко, О.В. Современные технологии производства парафина / О.В. Карпенко, Е.И. Грушова, Н.А. Шинкаренко // Технология

органических веществ: тезисы 79-ой НТК профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 2–6 февраля 2015 г. [Электронный ресурс] / отв. за издание И.М. Жарский; «УО БГТУ». – Минск: БГТУ, 2015 – С.48.

2. Карпенко, О.В. Интенсификация процесса выделения твердого парафина из нефтяного сырья методом статической кристаллизации / О.В. Карпенко, Е.И. Грушова // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. 2016. – №4 (186) – С.54-58.

3. Карпенко, О.В. Разработка технологических приемов, расширяющих возможности процесса статической кристаллизации парафинов / Е.И. Грушова, О.В. Карпенко // Нефтехимия – 2018: материалы I Международного научно-технического форума по химическим технологиям и по нефтегазопереработке, Минск, 27–30 ноября 2018 г.: в 2 ч. – Минск: БГТУ, 2018. – Ч.1. – С.30-31.

УДК 661.7

Михайлов М.С.

(ОАО «Завод горного воска»)

ОСОБЕННОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ $C_{17}-C_{35}$ МЕТОДОМ СТАТИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Получение твёрдых парафинов обезмасливанием гачей и парафинсырцов методом статической кристаллизации без использования растворителя, как показывает эксплуатация установки производства парафина нефтяного твёрдого, расположенной на предприятии ОАО «Завод горного воска», требует использования парафинсодержащего сырья с узкими входными качественными характеристиками. Данный недостаток обезмасливания методом кристаллизации без использования растворителей, определяет необходимость постоянного контроля вязкости, структурного состава, соотношения нормальных и изо- углеводородов в исходном сырье, что ранее было описано в источниках [1–2].

Учитывая рост рынка, остро стоит вопрос о поиске сырья, переработка которого будет экономически выгодной.

Кроме того, в условиях изменения качественных характеристик нефтей, распределения материальных потоков на нефтеперерабатывающих заводах, модернизации ныне действующих производств и проектировании новых необходимо постоянно адаптировать логику процесса обезмасливания парафинсодержащего сырья.

В настоящее время, достигнута возможность переработки сырья, состоящих из остатков гидрокрекинга и мягкого гидрокрекинга, используя менее 60% мощности действующей установки.

В процессе адаптации технологических параметров метода при комбинировании сырья был выявлен ряд закономерностей и особенностей.

При переработке сырья одинакового качества с содержанием масла в 6% масс. при скоростях охлаждения в $-3^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ и $-8^{\circ}\text{C}/\text{ч}$, прочих одинаковых параметрах, содержание масла в парафине составило 0,9–1,0 % масс. Увеличение скорости охлаждения в камерах кристаллизаторов до $-10^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ при производстве парафинов с содержанием масла менее 1,8% масс. не сказалось отрицательно на степени обезмасливания. Эти данные позволили в среднем снизить время охлаждения на 25–30%.

Значение кинематической вязкости исходного сырья зависит от кристаллической структуры и косвенно может служить показателем пригодности к переработке методом статической кристаллизации без наличия подробных результатов хроматографического анализа. Опытным путём для сырья с содержанием масла 5,0–15,0 % масс. были определены наилучшие значения кинематической вязкости 3,8–4,2 $\text{мм}^2/\text{с}$.

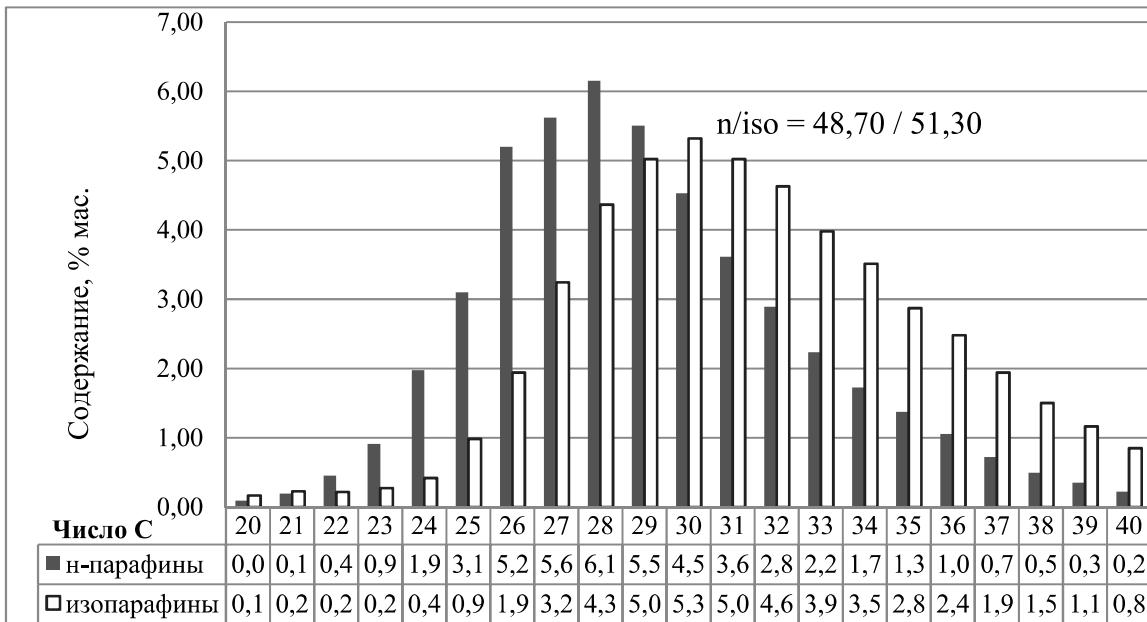
При дальнейшем увеличении вязкости сырья степень обезмасливания снижается, ввиду чего требуется проведение множества циклов «кристаллизация-потение-плавление», что является экономически не целесообразным.

В производственной установке с постоянной циркуляцией части сырья и концентрированием полупродуктов по содержанию масла отрицательное воздействие высоковязкого сырья усиливается из-за большого периода выведения высоковязких компонентов.

T плавления	Масло, %	Вязкость, $\text{мм}^2/\text{с}$	1 отек	2 отек	T плавления	Масло, %
47,42	13,71	4,03	8,33	13,33	52,33	3,57
54,5	8,99	5,04	11,33	10,92	56,75	8,18

Использование хроматографии для определения распределения углеводородов C₁₇–C₄₅ сырья позволяет с большой точностью прогнозировать эффективность обезмасливания методом статической кристаллизации без использования растворителя. Для сырья с содержанием масла 5,0–15,0 % увеличение содержания алканов нормального строения по отношению к изо-алканам благоприятно сказывается

на проведении процесса: снижаются временные издержки, затраты на тепло и энергоресурсы. Было выявлено, что использование сырья с содержанием алканов нормального строения не менее 50% является наиболее предпочтительным.



Сырье, имеющее в своём составе смещение количества алканов нормального строения и изоалканов относительно друг друга на +2 и более атома углерода в сторону увеличения атомов углерода, легче поддается переработке.

Хорошими свойствами при переработке обладает сырье с выраженной высокой концентрацией нормальных алканов с числом атомов углерода 24–30 и суммарным содержанием данных углеводородов более 30%.

Общее содержание углеводородов C_{35+} свыше 15% приводит к ухудшению обезмасливания сырья. Переработка сырья с содержанием углеводородов C_{35+} более 30% равносильна по затратам переработке 4x объемов гачей с содержанием C_{35+} менее 15%.

Литература

1. Переверзев А.Н. Производство парафинов / А.Н. Переверзев, Н.Ф. Богданов, Ю.Н. Рошин // Москва, «Химия» – 1973 – №1. С. – 87–103.
2. Богданов Н.Ф. Депарафинизация нефтяных продуктов / Н.Ф. Богданов, А.Н. Переверзев // Гостоптехиздат. – 1961 – №1. – С. 225–228.

УДК 662.758.2

Мозырев А.Г., Глазунов А.М.
(ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет»)

МАЛОТОННАЖНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ВЫСОКООКТАНОВЫХ СПОРТИВНЫХ БЕНЗИНОВ ПО ДИРЕКТИВЕ FIA (102)

Целью работы является выбор схемы малотоннажного производства высокооктанового спортивного бензина по директиве FIA (102) и соответствующего нормам ЕВРО-4. Исходя из предыдущих исследований [1] за основу взят бензин АИ-98.

Получение спортивного бензина производиться путем добавления в исходный образец топлива следующих компонентов: толуола, метилтретбутилового эфира (МТБЭ) и изооктана. Необходимые пропорции компаундирования определяются для каждой партии закупленного бензина.

Контроль качества производится по следующим показателям ГОСТ [2]: октановое число, фракционный состав, испаряемость, плотность, а также качественным характеристикам бензинов: равномерному распределению октановых чисел по фракционному составу, индексу испаряемости (ИИ), количественному содержанию олефинов, изопарафинов, ароматических углеводородов, содержанию присадок [3,4]. Исследования проводили на аппаратно-программном комплексе «Хроматограф-Кристалл 5000-2».

Для получения высокооктанового спортивного бензина компоненты смешивали в следующих пропорциях: 100 бензин АИ-98 : 10 МТБЭ : 3 толуола : 1,5 изооктана. Изменение основных показателей представлены в таблице 1. Групповой состав и распределение компонентов представлено на рисунке 1.

Таблица 1 – Основные показатели бензинов

Образцы автобензинов	ОЧИМ	ОЧММ	ДНП, кПа	Плотность, кг/м ³	МТБЭ, %	Изооктан, %	Толуол, %
АИ-98	98,3	91,6	64,1	762,6	5,5	9,7	17
АИ-102	102,1	94	62,8	770,2	14,85	11	20
Изменение	3,8	2,4	-1,3	-7,6	9,5	1,3	3

Для промышленного получения высокооктановых спортивных бензинов необходима определенная степень эмульгации компонентов в готовой смеси. Для этих целей служат установки компаундирования различных типов.

Так как согласно мониторингу рынка потребность в спортивном товарном бензине на рынке не велика из-за специфики двигателей для него и своей дороговизны в реализации многотоннажного производства нет необходимости.

Диаграмма распределения углеводородных компонентов по фракционному составу бензина

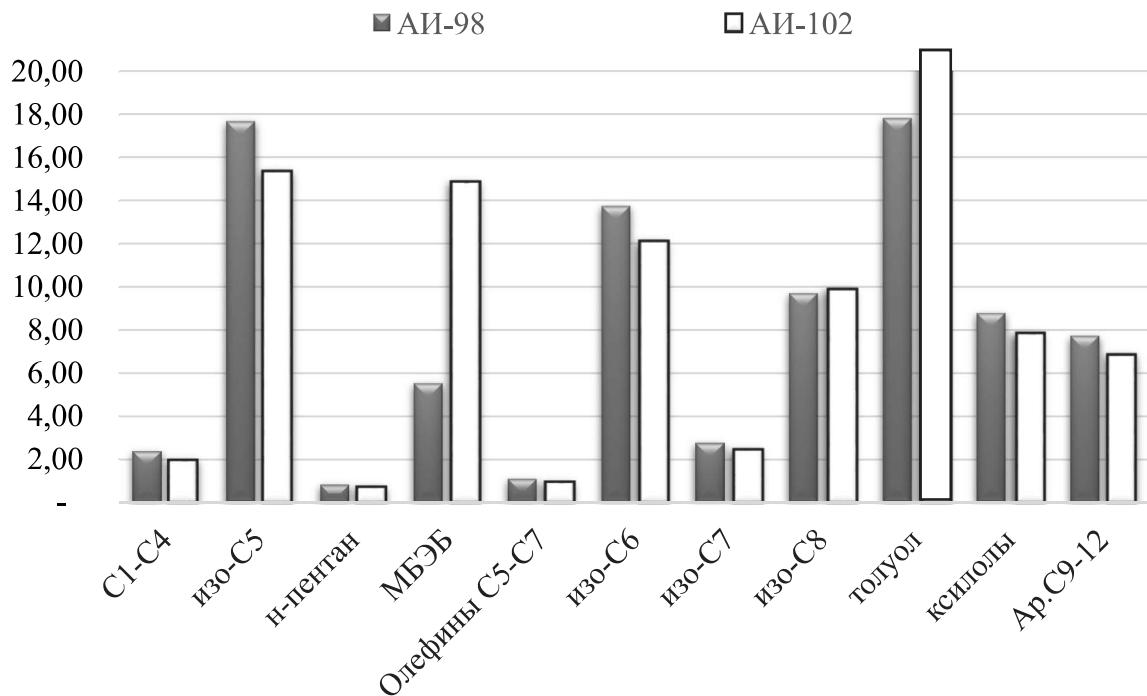


Рисунок 1 – Распределение углеводородных компонентов

Исходя из этого подбираем оборудование для малотоннажных производств. На данный момент для малотоннажных систем компаундирования наиболее распространение получили инжекторные смесители, характеризующиеся своей простотой и высокой степенью смешения.

На основе данных смесителей широкое распространение получили установки типа УСБ (установки компаундирования смесевых топлив). Основным недостатком данных систем является низкое число компонентов для смешения. При смешении больше четырех дополнительных компонентов к топливам, эффективность компаундирования начинает снижаться. Производительность данных установок варьируется в пределах от 2,5 до 100 м³/час. Что позволяет подобрать оптимальное оборудование для имеющихся запросов [5].

Принципиальная схема установки компаундирования типа УСБ для получения спортивного высокооктанового бензина представлена на рисунке 2.

Из емкости Е1 на установку компаундирования подается жидкость с помощью насоса Н1 и через фильтр Ф1. По трубопроводам добавки из емкостей Е2, Е3, Е4 самотёком через краны К1, К2, К3 ротаметры, регулирующие вентиля BP1, BP2, BP3 подаются на установку. Расход добавок из емкостей Е2, Е3, Е4 в соответствии с существующими рецептами регулируется вентилями BP1, BP2, BP3.

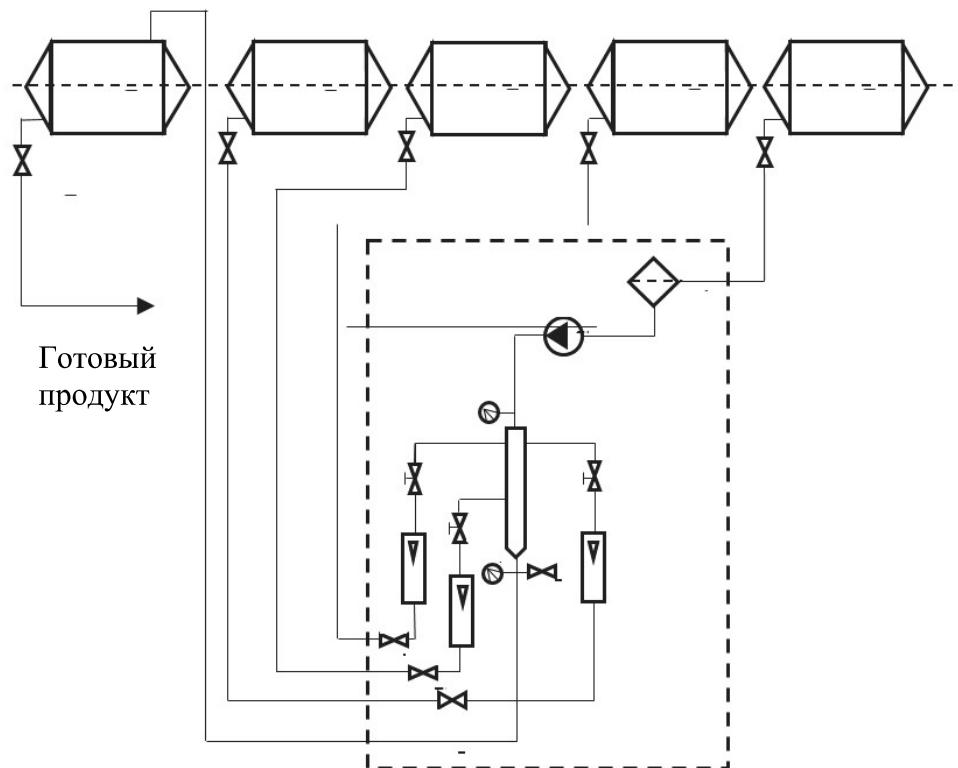


Рисунок 2 – Принципиальная схема установки компаундирования типа УСБ

Контроль за расходом осуществляется визуально по соответствующим ротаметрам Р1, Р2, Р3. Возможна замена на автоматические приборы учета расхода. Основная жидкость насосом Н1 под давлением подается в инжектор смесителя, где создает разрежение и подсасывает строго дозированное количество добавок. Далее частично перемешанная и дозированная жидкость попадает в смеситель, где смещивается окончательно. Жидкость после смещивания по трубопроводу направляется на хранение в емкость Е5 для хранения.

Повысить эффективность установки компаундирования возможно введением постоянного контроля за качеством поступающего исходного бензина и полученным продуктом компаундирования, что позволит изменять соотношение подачи присадок для более рационального их использования.

Но для малотоннажных производств не в рамках крупных производств постоянный контроль посредством высокоточной техники является слишком затратным, что значительно повысит себестоимость получаемой продукции.

Литература

1. Фоменко О.С. Получение высокооктановых спортивных бензинов по директиве FIA (102), советующих нормам ЕВРО-4 / О.С. Фоменко, В.В. Дрогалев, А.М. Глазунов // Новые технологии – нефтегазовому региону материалы Международной научно-практической конференции том 2. – 2016, С.170-173.
2. ГОСТ 32513-2013. Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические требования. – Введ.01.01.2015. М.: Стандартинформ, 2016. – 2 с
3. Ахметов С. А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых: учебное пособие/ С. А. Ахметов, М. Х. Ишмияров, А.А. Кафман; под ред. С.А. Ахметова. – СПб.: Недра, 2009. – 832 с.
4. Топливо, смазочные материалы и технические жидкости : учебное пособие / В.В. Остриков, С.А. Нагорнов, О.А.Клейменов, В.Д. Прохоренков, И.М. Курочкин, А.О. Хренников, Д.В. Доровских. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн.ун-та, 2008. – 304 с.
5. Смышляева Ю.А. Моделирование процесса приготовления высокооктановых бензинов на основе углеводородного сырья в аппаратах циркуляционного типа [Текст]: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук (05.17.08) / Ю.А. Смышляева; Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск, 2011. – 23 с.

УДК [665.622.4:665.662]:[602.3:665.7.033.52]

**Пивоварова Н.А., Власова Г.В.,
Сальникова Т.В., Акишина Е.С.**

(ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет»)

УЛУЧШЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ВОЛНОВОЙ ПОДГОТОВКОЙ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Волновые технологии – электромагнитные или механические, демонстрируют в процессах нефтепереработки высокую эффективность. Высокоэнергетические волновые воздействия (высокочастотные

и сверхвысокочастотные электромагнитные поля, плазма, ионизационное излучение и др.) вызывают химические реакции в сырье и могут конкурировать с традиционными термокаталитическими процессами. А в основе низкоэнергетических технологий (постоянное магнитное поле, ультразвук) – изменение структуры нефтяной дисперсной системы, приводящее к фазовым переходам, которые могут быть благоприятны для осуществления различных процессов переработки углеводородного сырья.

Экспериментальные исследования воздействия постоянного магнитного поля (индукция 0,08–0,4 Тл) и ультразвука (35–45 кГц) при линейной скорость потока 0,1–1,0 м/с на нефти различного состава, газоконденсат, нефтяные остатки и отработанные масла проводили на проточной установке с последующим процессами разделения и очистки углеводородного сырья.

В процессе обезвоживания и обессоливания газоконденсата, парафинистых нефтей и отработанного масла удалось улучшить отделение воды на 20–30 %, а содержание хлоридов снизить с 3–4 до 0,5–0,8 мг/дм² при магнитной и ультразвуковой обработке. Причём для нефтей с небольшой обводнённостью и содержанием минеральных солей более эффективен ультразвук, а для нефтей с высоким содержанием воды и солей – магнитная обработка.

Значительное улучшение степени очистки углеводородного сырья от механических примесей наблюдали при магнитной обработке стабильного газоконденсата: доля механических примесей в нефтях, газоконденсате и его фракциях уменьшается в 2–15 раз. Причём наибольшее снижение, в десятки раз, наблюдается для мелкодисперсных частиц, размером менее 1 мкм.

При атмосферной перегонке стабильного газоконденсата (АГК), производимого на Астраханском ГПЗ, предварительная магнитная обработка привела к увеличению выхода светлых нефтепродуктов и улучшению некоторых их характеристик. На рисунке 1 показаны кривые разгонки ИТК газоконденсата на дефлегматоре. Как видно, наибольший отбор светлых фракций (бензиновая – до 60 % об., лёгкая дизельная – до 15 % об.), получен для газоконденсата АГК (М 0,30 Тл), предварительно обработанного в магнитном поле при магнитной индукции 0,30 Тл по сравнению с необработанным АГК.

Установлено также улучшение некоторых показателей при увеличении магнитной индукции до 0,3 Тл. Так, октановое число бензиновой фракции, полученной из предварительно обработанного АГК поднялось на 5 пунктов. Плотность лёгкой дизельной фракции возросла на 2,4%, а коксуемость остатка снизилась на 37%.

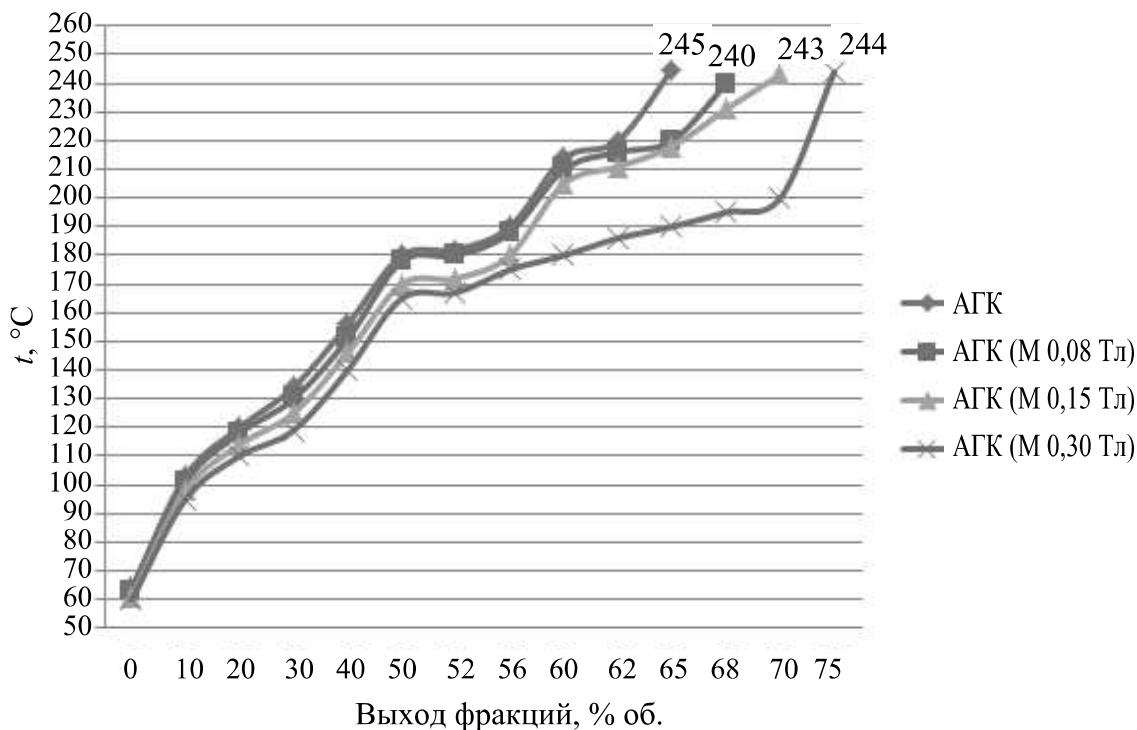


Рисунок 1 – Кривые ИТК до и после магнитной обработки АГК

Воздействие ультразвуком на газоконденсат не приводило к существенным изменениям в выходах и качестве продуктов перегонки. Вопреки ожиданиям, совместное волновое воздействие не показало большей эффективности, чем магнитная обработка (индукция 0,3 Тл). В таблице 1 приведены сравнительные результаты различных вариантов предварительной волновой обработки АГК перед перегонкой.

Таблица 1 – Результаты перегонки газоконденсата при различных вариантах предварительной волновой обработки и без неё

Вид обработки*	Разность значений показателей			
	Выход фракции, % об.		ОЧИ	Коксуемость остатка, % мас.
	бензиновой	дизельной		
Без обработки	0	0	0	0
УЗ	0	0	0	-0,02
МО (0,08 Тл)	+2	+3	+1	-0,03
МО (0,15 Тл)	+6	+5	+2	-0,10
МО (0,30 Тл)	+10	+10	+5	-0,14
УЗ и МО (0,08 Тл)	+1	+3	0	-0,02
УЗ и МО (0,15 Тл)	+3	+5	+1	-0,07
УЗ и МО (0,30 Тл)	+7	+10	+3	-0,12

* УЗ – ультразвуковая обработка, МО – магнитная обработка (индукция, Тл), ОЧИ – октановое число по исследовательскому методу

Аналогичные результаты получены при перегонке отбензиненного АГК на аппарате АРН-2. Предварительное воздействие магнитным полем (индукция 0,4 Тл) позволило увеличить выход дизельной фракции на 5,4%. Плотность фракции выросла с 834,4 до 854,2 кг/м³, а вязкость уменьшилась с 3,2 до 3,05 мм²/с. Несколько улучшились низкотемпературные показатели: температура помутнения снизилась на 3–4°C, а предельная температура фильтруемости – на 1–2°C.

При вакуумной перегонке нефтяных остатков (1 мм рт. ст.) также получен больший выход дистиллята – на 1–6% об. Эффект тем больше, чем тяжелее остаток и чем больше в нём асфальтенов. Значительные изменения наблюдали в начале перегонки – в случае предварительно обработанного сырья температура начала кипения остатков была намного ниже, чем для необработанного сырья (на 10–60°C в зависимости от состава сырья).

Исследованы показатели нефтяных систем, характеризующие их склонность к образованию отложений на примере дизельной фракции и мазута. Установлено снижение зольности на 21–27% отн., коксуемости на 21–39% и механических примесей в 1,5–2,5 раза после волновой обработки в различных комбинациях.

В топочных мазутах, получаемых при первичной перегонке на АВТ, содержание сероводорода часто превышает допустимый уровень в 10 ppm. Магнитная обработка мазута позволяет снизить содержание сероводорода до нормативного показателя. Наиболее показательно это снижение в интервале индукций 0,1–0,2 Тл. Одновременно через минимум проходят значения плотности, а размер частиц дисперсной фазы – наоборот, через максимум (Рисунок 2).

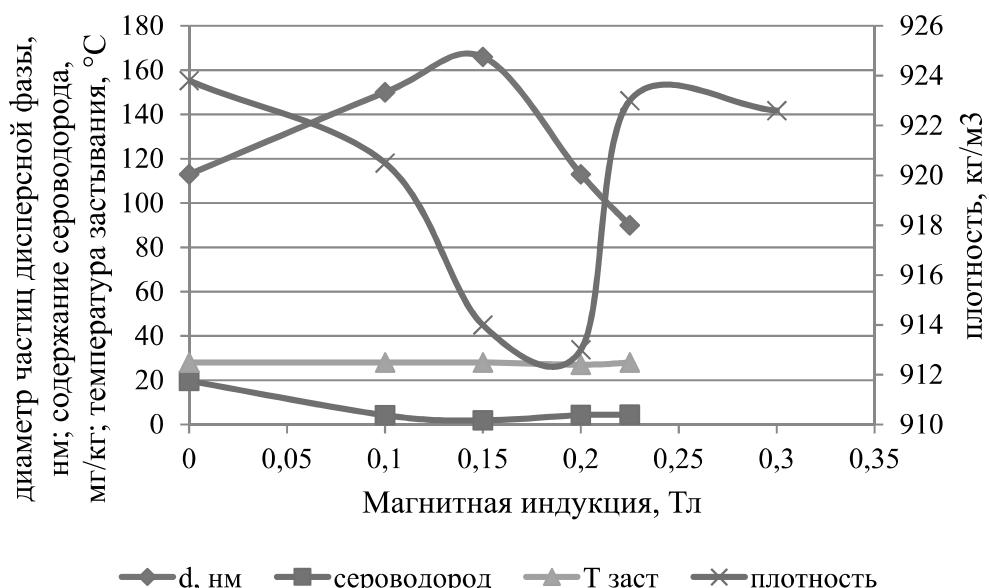


Рисунок 2 – Изменение показателей мазута в зависимости от магнитной индукции

Механизм волновых воздействий объясняется с позиций теории нефтяных дисперсных систем (НДС), концепции надмолекулярных структур и регулируемых фазовых переходов. Влияние низкоэнергетических ультразвукового и магнитного полей на НДС посредством преобразования коллоидной-дисперсной структуры: изменяется соотношение между компонентами: дисперсионной средой и дисперсной фазой. Пара- или ферромагнитные молекулы ориентируются во внешнем магнитном поле в направлении вектора поля, что приводит к изменению взаимного расположения молекул с потерей части внешних слоёв и перехода их в дисперсионную среду [1-3]. Это обуславливает изменения макропоказателей НДС.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24001.

Литература

1. Pivovarova N. Use of wave effect in processing of hydrocarbonic raw material [Text] / Pivovarova N. // Petroleum Chemistry. – 2019. – Vol. 59. – № 6. – PP. 559–569.
2. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. – М.: Химия, 2002. – 78 с.
3. Унгер Ф.Г. Фундаментальные и прикладные результаты исследования нефтяных дисперсных систем. Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ. 2011. – 264 с.

УДК 622.648.24

Солодов ВС.^{1,2}, Черкасова Т.Г.¹, Субботин С.П.^{1,2}

(¹Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, ²ПАО «Кокс»)

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ БРИКЕТОВ ИЗ КОКСОВОЙ МЕЛОЧИ В ВАГРАНОЧНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ ПАО «КОКС»

В современных условиях развития рыночной экономики активно повышается энергопотребление, что неизбежно ведет к созданию эффективных энергосберегающих технологий, обеспечивающих комплексное использование сырья и материалов с максимальным снижением вредного воздействия на окружающую природную среду [1]. Одной из основных проблем любого промышленного предприятия является производство отходов и некондиционной продукции. Образование отходов приводит к появлению значительных финансовых

затрат на их хранение и утилизацию. Производство некондиционной продукции приводит к потере необходимых объемов производства готовой продукции соответствующего качества и нерациональному использованию сырья. В связи с этим любое динамично развивающееся предприятие стремится к минимизации или полному исключению образования отходов или некондиционной продукции.

В современном мире существует множество путей утилизации отходов и снижения некондиционной продукции. Самым рациональным путем решения данной проблемы является борьба со следствием, заключающаяся в корректировке или внесении изменений в действующую технологию, что приводит к снижению образования отходов и выпуска некондиционной продукции. Однако полностью исключить их образование не представляется возможным. Одним из оптимальных путей решения проблемы утилизации отходов является рециклинг отходов с получением нового товарного продукта.

Основными отходами технологического процесса получения кокса являются коксовая пыль и некондиционная коксовая мелочь. Это ценное топливо с высоким содержанием углерода. При этом, по данным ученых, коксовой пыли на коксохимических предприятиях в среднем образуется более 18 тыс. т. в год, если учитывать, что в России насчитывается 12 коксохимических производств, то эти объемы весьма значительны [1].

Одним из оптимальных путей решения проблемы возвращения отходов в технологический цикл является применение процесса брикетирования [2]. Испытания проводились в ПАО «Кокс» г. Кемерово. За основу были взяты отходы производства – коксовая пыль и некондиционная коксовая мелочь. Решением являлось создания нового продукта для ПАО «Кокс» – коксового брикета [3] как заменителя литейного кокса для выплавки чугуна в вагранке ремонтно-механического цеха. Для проведения исследований была отобрана проба коксовой мелочи с участка сортировки кокса фракции 0–10 мм. Качество исходной коксовой мелочи приведено в табл. 1.

Таблица 1 – Качество исходной коксовой мелочи

W _{t^r} , %	A ^d , %	V ^{daf} , %	Содержание класса более 10мм	Химический состав золы, %										
				SiO ₂	SO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	
11,9	16,6	0,98	0,9	47,60	3,18	28,55	9,64	5,99	3,36	1,84	0,91	0,17	0,71	0,82

Производство коксовых брикетов производилось на фабрике брикетирования компании ООО «Кузбрикетуголь» в г. Межуреченске.

Фабрика использует связующее производства АО ГК «Полипласт», которое представляет собой пластификатор для бетона. Результаты анализа связующего приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Качество связующего

Связующее	A^d , %	V^d/V^{daf} , %	Химический состав, %										
			SiO_2	SO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	MnO	TiO_2	
Полипласт	35,2	51,3/79,3	1,36	18,99	0,76	0,17	29,86	1,14	0,56	46,62	0,04	0,02	0,44

В ходе проведения промышленного процесса получения было установлено:

– содержание влаги 12 % является высоким для технологии получения брикетов – брикеты имеют низкую начальную прочность для транспортировки по технологической линии и для отгрузки потребителю. Максимальная же прочность брикетов достигается через сутки их хранения. Все брикеты неудовлетворительного качества (в виде мелочи) отсеивались и возвращались в начало технологической цепочки.

Следует отметить, что в 1–2 т брикетов неудовлетворительного качества при повторном брикетировании количество связующего было увеличено с 7 % до 14 %, что в итоге привело к увеличению выхода летучих веществ во всей партии брикетов до 10,5 %;

– для увеличения начальной прочности брикетов необходимо применение дробилки для доведения фракционного состава мелочи с 0–10 мм до 0–6 мм, при этом влажность в исходной мелочи снизилась с 11,9 % до 10,6 %.

По прибытии в ПАО «Кокс» полученные брикеты опробованы для определения прочностных характеристик и показателей технического анализа. Результаты исследований приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3 – Качество опытной партии брикетов

Продукция	Размеры	W_t^r	A^d	V^{daf}	Прочность на сбрасывание	Состав		Содержание класса > 20 мм
						Коксовая мелочь	Связующее	
Размерность	мм	%	%	%	%	%	%	%
Коксовый брикет	70×70×40	10,6	17,2	10,5	99,9	93	7	2,1

Таблица 4 – Химический состав золы опытной партии брикетов

Продукция	Химический состав золы, %										
	SiO ₂	SO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅
Коксовый брикет	35,74	5,96	17,71	7,93	10,23	2,16	1,80	16,97	0,16	0,53	0,55

Из анализа табл. 3 видно, что брикеты характеризуются высокой прочностью на сбрасывание 99,9 %, зольность брикетов (17,2 %) близка к исходной зольности мелочи (16,6 %), что связано с низкой зольностью связующего – 35,2 %, а повышенный выход летучих веществ в брикетах, о котором упоминалось выше, связан с высоким выходом летучих связующего.

Далее проводилось опытно-промышленное испытание брикетов в вагранке ремонтно-механического цеха при плавке чугуна. Проведено три плавки, из которых первая плавка проводилась без применения брикетов, вторая – с использованием брикетов в количестве 20 % взамен кокса, третья – с использованием брикетов в количестве 40 % взамен кокса.

Оценку технологического процесса плавки чугуна в вагранке ремонтно-механического цеха производили по температуре выдаваемого в ковш расплава чугуна. Замеры производили пиromетром. Результаты замеров представлены в табл. 5.

Таблица 5 – Результаты опытной плавки чугуна

Наименование плавки	Температура расплава, °C		
Количество брикетов, %	0	20	40
Ковш № 1	1278	1276	1272
Ковш № 2	1304	1283	1281
Ковш № 3	1292	1283	1267
Ковш № 4	1281	1284	1255
Ковш № 5	1266	1284	1249
Ковш № 6	1268	1268	1267
Ковш № 7	1259	1251	1257
Ковш № 8	1251	1253	1247
Ковш № 9	–	1230	–

Из анализа результатов опытной плавки следует, что температура расплава чугуна при введении брикетов в количестве до 40 % взамен кокса соответствует стандартному технологическому процессу плавки чугуна в вагранке. Введение брикетов не привело к ухудшению процесса плавки.

Литература

1. Солодов, В. С. Технологические аспекты брикетирования мелкодисперсных твердых углеродсодержащих материалов / В. С. Солодов, А. В. Папин // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2013. – №3. – С. 110-113.
2. Кравцов, В. П. Актуальность технологии брикетирования коксовой пыли / Кравцов В. П., В. С. Солодов, А. В. Папин // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2012. – №4. – С. 112–113.
3. Солодов, В. С. Разработка технологии утилизации коксовой пыли коксохимических производств в виде брикетов повышенной прочности / В. С. Солодов, А. В. Папин // Ползуновский вестник. – 2011. – №4. – С. 159–163.

УДК 541.183

**Цыганов А.Р.¹, Панасюгин А.С.²,
Павловский Н.Д.³, Машерова Н.П.¹**

(²Белорусский национальный технический университет,

¹Государственный технологический университет,

³Гродненский государственный медицинский университет)

НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ ПАРОВ КЕТОНОВ И ЭТИЛЦЕЛЛОЗОЛЬВА АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Кетоны в промышленности применяются достаточно широко. В частности, *ацетон* используется в лакокрасочной промышленности он используется в качестве растворителя нитроэмалей, нитролаков. Применяется в производстве искусственного шелка, органического небьющегося стекла, целлULOида, бездымного пороха, кинопленок и т.д. Так как ацетон хорошо растворяет ацетилен, он широко используется при наполнении стальных ацетиленовых баллонов, а также очищает от монтажной пены инструменты и поверхности.

Ацетон также служит сырьем при производстве многих химических продуктов: индиго, синтетического каучука, ионона, духов. В соединении с солями сернистой и гидросернистой кислот он применяется для окрашивания и печатания тканей. Используется ацетон и в производстве искусственной кожи, для обеззараживания меха и шерсти.

Благодаря сравнительно малой токсичности, продукт широко применяется в фармацевтике, а именно для экстрагирования некоторых

видов лекарств и препаратов, то есть когда определенные вещества извлекают из раствора химическим путем. Так же он употребляется в пищевой промышленности, также для процедуры экстрагирования пищевых продуктов, жиров, витаминов.

Этилцеллозоль применяется как растворитель или входит в состав смесевых растворителей для работ по снятию старых лакокрасочных покрытий, нагаров, для химической чистки одежды и в роли обезжирающего средства. Является текстильно-вспомогательным веществом, используется в фармацевтической промышленности, входит в состав смесей для отделки кожи. Составляет до 10% массы антиобледенительных жидкостей, предназначенных для ветровых стекол.

При длительном вдыхании паров или попадании на кожу приводит к слабости, нервным расстройствам, головным болям, поражению печени, почек и отравлению крови. Требует применения необходимых мер безопасности.

Целью исследования было определение динамических сорбционных характеристик цеолита NaX по отношению к парам кетонов и этилцеллозольва, и определение оптимальных технологических параметров реализации данного процесса.

Для решения поставленной задачи в качестве сорбента нами выбран синтетический цеолит марки NaX представляющий собой сферические гранулы диаметром 2,5-3,5 мм. В качестве катализатора глубокого окисления использовали пористые материалы с высокоразвитой модифицированной поверхностью на основе пенокерамики состава $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ с нанесенной активной каталитической фазой, имеющие на поверхности пенокерамики сформированный буферный слой содержащий 11,1 мас.% γ - Al_2O_3 и обладающие удельной поверхностью 15,6 $\text{m}^2/\text{г}$ [1].

Схема модельной установки нейтрализации паров органических соединений адсорбционно-кatalитическим методом и принцип ее работы детально описаны в работе [2]. Алгоритм работы установки основан на полициклическом принципе:

- цикл адсорбции паров органических соединений на поверхности сорбента;
- цикл термической десорбции паров органических соединений в адсорбционном реакторе;
- цикл глубокого каталитического окисления паров органических веществ.

Для измерения скорости движения газового потока использовали дифференциальный манометр Testo 512 и датчик скорости движения воздуха Testo 425 производства Германии.

Определение концентрации органических веществ осуществлялось с помощью газового хроматографа «Цвет–106», оснащенного пламенно-ионизационным детектором (ПИД).

Полноту каталитического окисления органических соединений оценивали по показателям газоанализатора Dräger MSI 150 EURO, оснащенным датчиками, позволяющими оценить количественное и качественное содержание в составе газовых выбросов CO, CO₂, O₂ и NO_x.

Степень конверсии (S_c) после десорбции газов из сорбционной колонки прохождения через каталитический реактор определяли по формуле:

$$S_c = \frac{C_n - C_k}{C_n} \times 100\%,$$

где C_n – концентрация паров загрязняющих веществ на входе в каталитический реактор и C_k – концентрация паров загрязняющих веществ на выходе из каталитического реактора.

Адсорбция. В ходе предварительных экспериментов установлено, что как и в случае фенола, формальдегида и триэтаноламина при загрузке в реактор с диаметром 40 мм и высотой 250мм 275-ти граммов цеолита NaX процесс десорбции паров кетонов и этилцеллозольва практически полностью завершается в течение 20 минут, следовательно, и его нейтрализация происходит в данном временном интервале. В таблице 1 представлены адсорбционные характеристики NaX по отношению к парам ацетона и этилцеллозольва.

Ранее при изучении сорбции разных классов органических соединений показало, что с увеличением длины углеводородной цепи молекул увеличиваются размеры посадочной площадки.

При сравнении ацетона и этилцеллозольва (таблица 1) видно, что размер посадочной площадки для этилцеллозольва выше 20% чем у ацетона и из-за этого закономерно уменьшался сорбционный объем.

Таблица 1 – Адсорбционные характеристики NaX по отношению к парам ацетона и этилцеллозольва

Адсорбат	Брутто формула	M, г/моль	T _{кип} , °C	ω, нм ²	V _s , мг/ 275 г	V _s , ммол/275 г
Ацетон	CH ₃ COCH ₃	58,08	56,1	0,27816	54 870	946
Этилцеллозольв	C ₂ H ₅ OH(CH ₃)NO	90,12	135,6	0,33550	10 890	121

Однако, одним увеличением размеров посадочной площадки невозможно объяснить снижение сорбционной емкости 7.8 раз, вероятно

в данном случае определяющее влияние оказывает строения углеродного скелета и положение гидроксильной группы. (таблица 2), что было показано на примере изомеров амилового спирта [3].

Таблица 2 – Строение молекул адсорбатов

Структурная формула	
Ацетон	Этилцеллозольв

Десорбция. В процессе выполнения экспериментов установлено, что десорбция паров ацетона протекает в течение 3–12 минут, начиная с 68 °С и оканчивая самой активной фазой десорбции при 125 °С, для этилцеллозольва данные параметры составляют 5,5–18 минут 120 и 170 °С, соответственно.

Конверсия. Десорбция паров ацетона и этилцеллозольва и процесс их катализитического окисления протекают практически одновременно, их нейтрализация происходит в интервале 3–18 минут.

Степень конверсии выше у ацетона, чем у этилцеллозольва. Это объясняется тем, что из-за более высокой сорбционной емкости цеолита NaX по отношению к ацетону. При десорбции образуются более высокие концентрации их паров, и как следствие возникает более устойчивая зона беспламенного каталитического горения.

Степень конверсии для ацетона составила 94,6–98,5 % и для этилцеллозольва 81,7–94,3 % не смотря на то, что концентрации, поступающего в катализитический реактор на заключительной стадии термодесорбции, имеют относительно низкие значения. За счет инерционности процесса разогрева в объеме катализатора создается зона высокотемпературного горения, где в автокатализическом режиме реализуется процесс разложения паров.

Таким образом, в результате исследований установлено, что при проведении сорбции на цеолите NaX паров ацетона и этилцеллозольва

оптимальная скорость пропускания воздушно-органической смеси составляет 0,75 м/с, максимальная степень поглощения при этой скорости потока достигается при высоте слоя цеолита 20–30 см. Динамический сорбционный объем загрузки (275г) составляет для ацетона 946 ммоль и для этилцеллозольва 121 ммоль.

Десорбция паров ацетона протекает в течение 3–12 минут, начиная с 68°C и оканчивая самой активной фазой десорбции при 125°C, для этилцеллозольва данные параметры составляют 5,5–18 минут 120 и 170°C, соответственно.

Степень конверсии для ацетона составила 94,6–98,5% и для этилцеллозольва 81,7–94,3%.

Литература

1. Lomonosov V.A., Panasyugin A.S., Smorygo O.L., Mikutskii V.A. et al. Pd/ γ -Al₂O₃ catalysts on cellular supports for VOC vapor neutralization// Catalysis in Industry, 2010, Vol. 2, No 4, pp. 387 – 392
2. Панасюгин А.С., Ломоносов В.А., Сморыго О.Л. Использование адсорбционно-кatalитического метода для очистки вентывбросов формовочных участков литейных цехов от паров фенола и формальдегида// Литье и металлургия. 2014., № 2, с. 19–25.
3. Панасюгин А.С., Силина Т.В., Григорьев С.В., Павловский Н.Д., Машерова Н.П. Обезвреживание паров изомеров амилового спирта адсорбционно-катализитическим методом// Литье Украины, 2017, № 5, с. 12–16.

УДК 665.668.5

**Юсевич А.И., Трусов К.И.,
Осипенко Е.М., Куземкин Д.В.**
(Белорусский государственный технологический университет)

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЕПОЛИМЕРНОЙ СМОЛЫ ИЗ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА ЗАВОДА «ПОЛИМИР» ОАО «НАФТАН»

Неясные перспективы нефтяных топлив, обусловленные бурным развитием электрического автотранспорта, а также тенденциями к переходу на газ в энергетике и морских перевозках, заставляют искать более эффективные пути монетизации нефти. Наиболее надежным из них видится производство нефтехимической продукции и в частности

полимеров. В этой связи аналитики прогнозируют постепенное увеличение нефтехимической составляющей в структуре традиционных НПЗ [1], в том числе за счет ввода и наращивания мощностей установок пиролиза нефтепродуктов – ШФЛУ, нафты, газойлей. Так, на заводе «Полимир», входящем в структуру ОАО «Наftан», запланирована реконструкция этилен-пропиленовой установки с увеличением производительности [2].

Особенностью пиролиза тяжелого сырья является увеличенный выход жидких продуктов – пироконденсата и тяжелой пиролизной смолы (табл. 1).

Таблица 1 – Выход основных продуктов пиролиза углеводородного сырья на установках этиленового режима

Продукты пиролиза	Сыре пиролиза			
	этан	СУГ	нафта	газойли
Этилен	52,0	31,0–37,0	27,0–29,8	19,0–23,5
Пропилен	1,5	15,0–21,9	14,0–16,4	11,0–12,4
Бутилен-бутадиеновая фракция	2,3	13,5–15,7	9,2–11,0	8,6–9,8
Пироконденсат	Фракция C ₅	0,8	2,8–4,0	4,9–5,3
	Фракция C ₆ –C ₁₀	1,3	4,4–7,4	12,7–15,5
Тяжелая смола	0,02	0,05–1,1	4,0–5,0	19,2–25,0

Пироконденсат сам по себе является источником ценных нефтехимических продуктов: пентенов, циклопентадиена, бензола, туола, ксиолов, а после их выделения может использоваться как компонент автомобильных бензинов или товарных растворителей. Тяжелая пиролизная смола (ТПС) имеет гораздо более сложный состав и характеризуется высоким содержанием би- и полициклических ароматических углеводородов, реакционноспособных непредельных соединений, чаще гибридной структуры, выделять которые сложно либо экономически нецелесообразно из-за малых концентраций индивидуальных веществ. По этой причине вопрос эффективного использования ТПС до сих пор остается открытым, несмотря на большое число исследований в данном направлении. Чаще всего ТПС служит сырьем для производства технического углерода и темных нефтеполимерных смол (НПС). Учитывая, что пиролизные мощности растут быстрее, чем мощности по производству технического углерода, актуальным является расширение областей применения НПС.

Перспективным является использование НПС взамен дефицитных инден-кумароновых каменноугольных смол в качестве мягчителей эластомерных композиций и резин при изготовлении автомобильных шин

и резинотехнических изделий. При этом следует учитывать, что мягчитель, будучи введенным в резиновую смесь, оказывает на нее комплексное воздействие, влияя на вязкость, пластичность, клейкость, коэффициент релаксации, кинетические параметры вулканизации и гистерезисные свойства, плотность сшивки и тепловыделение при деформации вулканизатов. По этой причине к стабильности и воспроизведимости свойств НПС предъявляют повышенные требования. Сложность здесь состоит в том, что состав и свойства тяжелых пиролизных смол, из которых вырабатывают НПС, могут сильно варьироваться в зависимости от характеристик сырья пиролиза, режима его проведения, а также способа выделения ТПС. Все это приводит к трудностям при омоложении новых НПС у производителей шин и необходимости разработки индивидуальных протоколов синтеза нефтеполимерных смол из разных ТПС.

Представляемая работа посвящена разработке технологии получения НПС для нужд ОАО «Белшина» из тяжелой пиролизной смолы завода «Полимир». Синтез НПС в лабораторных условиях осуществляли в реакторе из нержавеющей стали Rexo Engineering объемом 1 л, оснащенном лопастной мешалкой, рубашкой с электрообогревом, встроенной петлей охлаждения, а также контроллерами для регулирования температуры, давления и скорости вращения мешалки.

На начальном этапе исследований провели ряд синтезов при температуре 250°C и продолжительности реакции 5 ч, варьируя природу газовой среды (азот или воздух) и давление в реакторе (1–15 бар). За ходом процесса следили, периодически измеряя йодное число (ЙЧ) реакционной смеси и определяя содержание этиленовых связей по инфракрасным спектрам. По завершении синтеза выделяли НПС из реакционной смеси, отгоняя легкие фракции при остаточном давлении 10 мм рт. ст. и барботаже инертным газом.

Было установлено, что природа газовой атмосферы над реакционной смесью и давление в реакторе не оказывают значительного влияния на выход НПС. При этом ЙЧ образцов НПС, полученных в инертной атмосфере, было на 17–30% выше, чем у референтного образца стирол-инденовой смолы (СИС), используемой ОАО «Белшина» в качестве мягчителя. Образцы НПС, полученные в воздушной атмосфере, имели ЙЧ на уровне СИС.

Испытания образцов НПС, полученных в инертной атмосфере, в качестве мягчителей показали, что они эффективнее снижают вязкость ненаполненных резиновых смесей по сравнению с СИС и увеличивают коэффициент релаксации не хуже, чем стирол-инденовая смола [3]. При этом резиновые смеси, содержащие НПС, по гистерезисным

свойствам и конфекционной клейкости находились на уровне эластомерной композиции с СИС, однако демонстрировали несколько худшие параметры вулканизации [4]. Последнее обстоятельство было нами связано с более высокими ЙЧ НПС по сравнению с СИС, т.е. большим остаточным содержанием непредельных соединений и, как следствие, избыточной реакционной способностью мягчителя в процессе вулканизации. Поэтому на следующем этапе исследований была поставлена задача поиска оптимальных условий синтеза, позволяющих получать НПС с максимальным выходом и минимальным ЙЧ.

Оптимизацию проводили симплексным методом [5]. Синтез НПС осуществляли в воздушной атмосфере. В качестве оптимизирующих переменных выбрали температуру (t) и продолжительность (τ) синтеза. Критерием оптимальности служил выход НПС с температурой размягчения 90°C по методу кольца и шара. Матрица эксперимента представлена в табл. 2.

Координаты опытов исходного симплекса рассчитывали в кодированных переменных по методике, описанной в [5]. При двух оптимизирующих переменных симплексом является равносторонний треугольник. Координаты каждого последующего опыта рассчитывали в размерных переменных по формуле $x_i = \sum_{j=1}^3 x_{ji} - 2x_i^*$, где j – номер опыта; i – номер фактора (оптимизирующей переменной); x_i^* – значение i -го фактора в самом неудачном опыте предыдущего симплекса с точки зрения критерия оптимальности.

Таблица 2 – Матрица эксперимента по оптимизации условий синтеза НПС

№ опыта	Условия синтеза		Выход НПС, %	Снижение ЙЧ НПС по сравнению с ТПС, %
	t , °C	τ , ч		
Опыты исходного симплекса				
1	250	4	60,9	31,1
2	250	6	62,3	35,6
3	260	5	62,5	32,4
Движение к оптимуму				
4	260	7	65,7	35,7
5	270	6	64,5	27,8

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, самым неудачным опытом исходного симплекса оказался синтез при 250°C и 4 ч: выход НПС был наименьшим, а ЙЧ – наибольшим. Поэтому следующий синтез провели при максимальной температуре начальной серии опытов, 260°C, и увеличенном до 7 ч времени реакции. Это позволило получить наибольший выход и наименьшее ЙЧ НПС. Дальнейшее повышение температуры синтеза привело к снижению выхода и увеличению ЙЧ НПС, вероятно, из-за ускорения побочных реакций термодеструкции.

Таким образом, дальнейшее снижение ЙЧ НПС возможно за счет увеличения продолжительности синтеза при 250–260°C, применения катализаторов, ускоряющих полимеризацию, либо путем гидрирования НПС непосредственно в реакционной смеси или после выделения из нее.

Литература

1. Акишин, Д. Не пиролизом единым. Как нефтехимия может спасти НПЗ [Электронный ресурс] / Д. Акишин // Химическая промышленность. Приложение к газете «Коммерсантъ». 11.07.2019. № 120. С. 3. URL: <https://www.kommersant.ru/doc/4026276>.
2. Перспективы развития [Электронный ресурс] // Официальный сайт завода «Полимир» ОАО «Нафттан». URL: <http://www.polymir.by/prospect>.
3. Юсевич, А.И. Получение нефтеполимерной смолы с заданными свойствами из тяжелой смолы пиролиза / А.И. Юсевич, К.И. Трусов, Ж.С. Шашок, Е.П. Усс, С.А. Перфильева // Труды БГТУ. Сер. 2. Хим. технол., биотехнол., геоэкол. – 2018. – №1 (205). – С. 147–153.
4. Перфильева, С.А. Исследование влияния нефтеполимерных смол на свойства ненаполненных эластомерных композиций / С.А. Перфильева, Ж.С. Шашок, Е.П. Усс, А.И. Юсевич, К.И. Трусов // Труды БГТУ. Сер. 2. Хим. технол., биотехнол., геоэкол. – 2018. – №1 (205). – С. 92–98.
5. Юсевич, А. И. Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов [Электронный ресурс] / А. И. Юсевич. – Минск: БГТУ, 2013. – 135 с. URL: <https://elib.belstu.by/handle/123456789/23714>.

УДК 678.4.065.002.8:665.6.033

Юсевич А.И., Куземкин Д.В.

(Белорусский государственный технологический университет)

НА ПУТИ К ЦИРКУЛЯРНОЙ ЭКОНОМИКЕ: ХИМИЧЕСКИЙ РЕЦИКЛИНГ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Материалы на основе синтетических полимеров находят применение практически во всех сферах человеческой деятельности благодаря уникальному сочетанию качеств: прочности, легкости, долговечности, технологичности в обработке и относительной дешевизне. Не удивительно, что спрос на них постоянно растет. В мировом масштабе ежегодное производство базовых полимеров, смол и эластомеров

приближается к 400 млн. т, увеличившись за последние двадцать лет в 2,5 раза [1]. Ожидается, что в ближайшие двадцать лет оно еще как минимум удвоится [2]. Срок службы изделий из полимеров варьируется в среднем от 1 года для упаковки до 30–40 лет для конструкционных и строительных материалов, после чего они становятся отходами. Образование первичных полимерных отходов в мире достигло 300 млн. т в год [1] и продолжает увеличиваться.

Полимерные отходы можно направлять на переработку (рециклинг) либо сжигать с производством энергии. Сжигание как утилизационная технология дает быстрый экономический эффект, однако не рационально с точки зрения термодинамики, т. к. на производство полимерного материала всегда расходуется значительно больше энергии, чем удается извлечь и использовать в результате сжигания. Кроме того, безвозвратно теряется первичное углеводородное сырье и в атмосферу поступает избыточное количество углекислого газа.

Среди методов рециклинга полимерных материалов можно выделить первичные, вторичные и третичные. К первичным относятся методы механической переработки отходов под воздействием повышенных температур и давлений с получением того же продукта, что и из первичного полимера. Первичному рециклингу хорошо поддаются термопластичные полимеры (ПЭВД, полипропилен, полистирол, поликарбонат и пр.). Такой подход к переработке полимерных отходов является предпочтительным, т. к. позволяет сохранить максимальное количество энергии, потраченной на производство первичного материала. Однако он не может быть применен, если требуется переработать смеси разнородных полимеров (в т. ч. многослойные пленки), термореактивные смолы, сшитые полимеры либо высоконаполненные полимерные композиционные материалы, например, угле- и стеклопластики, резины. Кроме того, при тепловой обработке термопластов происходит частичная деструкция макромолекул, из-за чего качество изделий из вторичного сырья бывает хуже, чем из первичных полимеров.

Вторичный рециклинг заключается в механической или механохимической переработке отслуживших полимерных изделий с получением продукции иного назначения, как правило, менее ценной. Выгода в данном случае обусловлена снижением энергозатрат на процесс, т. к. для изготовления аналогичной продукции из первичного нефтехимического сырья потребовалось бы гораздо больше энергии. Вторичному рециклингу могут быть подвергнуты все полимерные материалы, которые не годятся для рециклинга первичного. Переработка, как правило, начинается с дезинтеграции материала, в результате чего получаются чипсы, гранулы, крошка или порошок. Затем термопластичные

полимеры перерабатываются в изделия обычными для них способами, например, литьем под давлением. Отходы термополимерных смол, сшитых и наполненных полимеров в измельченном виде применяются в качестве наполнителей в новых композиционных материалах. Так, например, резиновую крошку, полученную дроблением изношенных автомобильных шин, вводят в состав дорожных асфальто-бетонных покрытий, строительных бетонов и пр. Однако вторичный рециклинг, строго говоря, не решает проблему утилизации полимерных отходов, а лишь откладывает ее решение на более поздний период, т. к. изделия, полученные из вторичного сырья, рано или поздно сами станут трудно перерабатываемыми отходами.

Третичный рециклинг полимерных отходов связан с их химической переработкой, поэтому его можно назвать химическим рециклингом. В результате химического рециклинга полимер разрушается до своих структурных блоков (мономеров) или других низкомолекулярных веществ, из которых затем могут быть получены новые полимеры или другая ценная химическая продукция. Химический рециклинг не предоставляет выигрыша в энергии по сравнению с производством полимерных материалов из первичного сырья, поэтому с точки зрения традиционной линейной экономики он не выгоден. Однако он позволяет в полной мере реализовать принцип замкнутого использования материальных ресурсов, являющийся краеугольным камнем циркулярной экономики – новой, набирающей силу парадигмы промышленно развитых стран, призванной обеспечить устойчивое развитие цивилизации с минимальным уроном окружающей среды.

К методам химического рециклинга следует, в первую очередь, отнести деполимеризацию высокомолекулярных соединений до исходных низкомолекулярных веществ или мономеров, из которых затем заново может быть синтезирован тот же полимер. Это метод успешно применяется для ряда гетероцепочных полимеров, например, полиэтиленгликольтерефталата. Однако деполимеризацию карбоцепных полимеров, отличающихся большой прочностью химических связей, осуществить трудно. С другой стороны, сложности возникают и при попытках селективно разрушить поперечные связи между макромолекулами в сшитых полимерных матрицах с целью облегчения их дальнейшей переработки. Примером может служить девулканизация резины с получением т. н. регенерата. В процессе разрушения вулканизационной сетки из сульфидных связей частичной деструкции подвергаются и молекулы каучука, что не позволяет в дальнейшем получать на основе регенерата изделия, например, автомобильные шины, не уступающие по качеству продукции из первичной резины.

Наиболее универсальными методами химического рециклинга полимерсодержащих отходов являются пиролиз и сольволиз. Пиролиз при высоких температурах приводит к выделению большого количества газов и образованию жидких фракций сложного состава. Поэтому в большинстве научных работ исследуется возможность использования продуктов пиролиза в качестве моторного или котельного топлива, что в конечном счете сводит переработку полимерных отходов к сжиганию с присущими ему недостатками, обсуждавшимися выше.

Сольволиз подразумевает обработку полимерных материалов растворителями при повышенных температурах, что приводит к деструкции химических связей, как и при пиролизе. Однако по сравнению с пиролизом сольволиз имеет ряд существенных преимуществ: меньше температуры процесса и температурные градиенты в реакционной среде, в результате чего уменьшаются перегревы и снижается газообразование; разбавитель подавляет вторичные реакции конденсации и полимеризации, приводящие к твердым продуктам; возможно получение индивидуальных химических соединений с высоким выходом. Сольволиз предоставляет широкие возможности при переработке полимеров различной природы за счет варьирования природы растворителя, температуры, давления, применения катализаторов, проведения процесса в докритических или сверхкритических условиях. Не случайно сольволиз считается лучшим способом переработки отходов углепластиков: обработка их растворителями при температурах около 350°C позволяет разложить связующую термореактивную смолу до растворимого состояния с получением низкомолекулярных продуктов, имеющих химическую ценность, а также извлечь дорогостоящие высокомодульные углеродные волокна в чистом виде практически без потери физико-механических свойств [3].

При изучении термического сольволиза изношенных автомобильных шин в Белорусском государственном технологическом университете было установлено, что изменяя природу растворителя и температуру обработки можно варировать в широких пределах фракционный и химический состав жидких продуктов термолиза резины. При этом практически не образуется газообразных и вторичных твердых продуктов (кокса). Последнее обстоятельство позволяет извлекать из резиновых отходов технический углерод с высокой удельной поверхностью, пригодный для повторного применения в качестве высокодисперсного наполнителя полимерных матриц. В ходе исследований, регулируя окислительно-восстановительные свойства среды, удалось подобрать условия, при которых из одной и той же резины на основе каучука СКИ-3 можно получать с высоким выходом лимонен либо

n-цимолов, каждый из которых может представлять интерес в качестве сырья для нефтехимии.

Таким образом, химический рециклинг полимеров как метод переработки отходов наилучшим образом соответствует принципам экономики замкнутого цикла, являющейся неотъемлемой частью назревающей Четвертой промышленной революции. Среди методов химического рециклинга сшитых высоконаполненных полимерных материалов наиболее перспективным, по нашему мнению, является термический сольволиз в силу своей универсальности, гибкости и энергетической эффективности.

Литература

1. Geyer R., Jambeck J.R., Law K.L. Production, use, and fate of all plastics ever made // Science Advances. 2017. Vol. 3, No. 7. Art. No. e1700782. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>.
2. The new plastics economy: Rethinking the future of plastics & catalysing action [Электронный ресурс] / The Ellen MacArthur Foundation. URL: https://www.ellenmacarthurfoundation.org/assets/downloads/publications/NPEC-Hybrid_English_22-11-17_Digital.pdf (дата обращения: 03.10.2018).
3. Jobs S., Leeke G.A., Mativenga P.T., Oliveux G., Pickering S., Shuiab N.A. Composites recycling: Where are we now? [Электронный ресурс] / <https://compositesuk.co.uk/system/files/documents/Recycling%20Report%202016.pdf> (дата обращения: 07.09.2019).

УДК 001-051:378

Никоненко Н.А., Сутурин А.К.

(ГУ «Белорусский институт системного анализа
и информационного обеспечения научно-технической сферы»)

ПРОБЛЕМЫ ПОДГОТОВКИ НАУЧНЫХ КАДРОВ ВЫСШЕЙ КВАЛИФИКАЦИИ ДЛЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА БЕЛАРУСИ

В Беларуси подготовка научных работников высшей квалификации (НРВК) осуществляется в системе аспирантуры и докторантуры. Для целей планирования и контроля подготовки НРВК, а также обеспечения органов государственного управления оперативной информацией о состоянии послевузовского образования создана республиканская система мониторинга подготовки НРВК [1]. Информационно-аналитическое

сопровождение системы мониторинга осуществляется государственное учреждение «Белорусский институт системного анализа и информационного обеспечения научно-технической сферы». Неотъемлемой частью системы мониторинга является автоматизированная информационно-аналитическая система мониторинга подготовки научных работников высшей квалификации (АСМ НРВК), функционирующая с 2012 г. [2]. В настоящее время АСМ НРВК является единственным информационным ресурсом, позволяющим осуществлять автоматизированный мониторинг подготовки НРВК в масштабах республики и обеспечивать анализ динамики развития послевузовского образования по широкому спектру показателей [3]. Материалы данного доклада подготовлены на основе данных АСМ НРВК.

В Республике Беларусь по состоянию на начало 2019 г. за счет средств республиканского бюджета образовательные программы аспирантуры (адъюнктуры) реализовывали 123 организации (48 учреждений образования и 75 иных организаций), докторанттуры – 68 организаций (32 учреждения образования и 36 иных организаций).

На начало 2019 г. численность лиц, осваивающих содержание образовательных программ аспирантуры (адъюнктуры), составила 5357 чел., из них: 4908 граждан Республики Беларусь и 449 граждан иностранных государств. За счет республиканского бюджета обучалось 4146 чел. Выпуск из аспирантуры (адъюнктуры) в 2018 году составил 857 чел., из них 792 чел. – граждане Республики Беларусь и 65 чел. – иностранные граждане. На начало 2019 г. общая численность лиц, обучающихся в докторантуре, – 572 чел., из них – 562 чел. граждане Республики Беларусь и 10 чел. граждане иностранных государств. По итогам 2018 г. выпуск из докторанттуры в целом по республике – 67 чел.

Важным условием инновационного развития нефтехимического комплекса страны, повышения качества его продукции является научное обеспечение отрасли, что предполагает привлечение к исследованиям и разработкам высококвалифицированных ученых, главным образом, в области химических и технических наук (в том числе химических технологий), а также наук о Земле.

Основной вклад в подготовку НРВК для химического и нефтехимического комплекса страны вносят учреждения образования Белорусский государственный технологический университет (БГТУ), Белорусский национальный технический университет (БНТУ), Белорусский государственный университет (БГУ), Гродненский государственный университет, Полоцкий государственный университет, ряд научных организаций НАН Беларуси, а также НПЦ по геологии.

Номенклатура специальностей научных работников Республики Беларусь включает всего 464 специальности, в том числе 17 специальностей химической отрасли наук, но подготовка НРВК в республике осуществляется не по всем из них. Доля обучающихся в аспирантуре в 2019 г. по химическим специальностям составляет примерно 2,0 % от общей численности аспирантов по республике.

В 2018 г. ученая степень кандидата химических наук была присуждена всего лишь 10 ученым Республики Беларусь.

Наиболее востребованными специальностями, связанными с воспроизводством научно-педагогических кадров и с кадровым обеспечением химической, нефтегазохимической отрасли страны, в настоящее время являются «Органическая химия», «Физическая химия» и «Аналитическая химия» (таблица). Вместе с тем следует отметить, что по специальности 02.00.13 «Нефтехимия», наиболее тесно связанной с проблематикой научных исследований для развития нефтехимического комплекса, подготовка НРВК в Республике Беларусь не ведется.

По шести специальностям технических наук, необходимым для развития технологий и производств химической отрасли, проходят подготовку в аспирантуре 51 чел., из них примерно 70,0 % (35 чел.) по многопрофильной специальности «Материаловедение». В докторантуре обучается 7 чел. по трем рассматриваемым техническим специальностям, причем 5 из них – в докторантуре БГТУ.

Для развития нефтехимической отрасли весьма актуальными являются также диссертационные исследования по специальностям в области наук о Земле, связанным с исследованиями и разработкой методов разведки, добычи нефти, газа и других ископаемых. В настоящее время по таким специальностям в системе аспирантуры осуществляется подготовка 33 чел., из них 52,0% (17 чел.) по специальности «Общая и региональная геология». Вместе с тем, в настоящее время подготовка НРВК по специальностям с шифрами 25.02.02, 25.02.03, 25.02.04, важным для развития нефтехимического комплекса страны, не ведется (таблица).

Следует отметить, что на нужды развития химического и нефтегазохимического комплекса косвенно могут быть направлены диссертационные исследования и по некоторым непрофильным специальностям из иных отраслей науки, например, «Экология», «Экономика и управление народным хозяйством».

По заказу организаций концерна «Белнефтехим» в настоящее время ведется подготовка в аспирантуре 11 чел., из них 6 чел. – в области наук о Земле, 4 чел. – в области технических наук и 1 чел. по специальности 03.02.08 «Экология» (см. примечание к таблице).

Таблица – Показатели подготовки научных кадров высшей квалификации в системе аспирантуры (А) и докторанттуры (Д) в 2019 году по специальностям, необходимым для обеспечения развития нефтехимического комплекса страны

Шифр	Отрасль науки и наименование специальности	Численность обучающихся, чел.	
		А	Д
Химические науки			
02.00.02	Аналитическая химия	9	3
02.00.03	Органическая химия	16	4
02.00.04	Физическая химия	12	2
02.00.06	Высокомолекулярные соединения	7	1
02.00.13	Нефтехимия	0	0
Технические науки			
05.05.06*	Горные машины	4	0
05.16.09*	Материаловедение (по отраслям)	35	2
05.17.01	Технология неорганических веществ	2	1
05.17.06*	Технология и переработка полимеров и композитов	8	4
05.17.07	Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ	1	0
05.17.08	Процессы и аппараты химических технологий	1	0
Науки о Земле			
25.01.01*	Общая и региональная геология	17	0
25.01.07*	Гидрогеология	2	0
25.01.12*	Геология, поиски и разведка нефтяных и газовых месторождений	7	0
25.02.01	Обогащение полезных ископаемых	1	0
25.02.02	Технология и техника геологоразведочных работ	0	0
25.02.03	Технология бурения и освоения скважин	0	0
25.02.04	Горнодобывающая и нефтегазопромысловая геология, геофизика, маркшейдерское дело и геометрия недр	0	0
25.02.05	Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений	1	0
25.02.07	Строительство и эксплуатация нефтегазопроводов, баз и хранилищ	2	0
25.02.10	Геотехнология (подземная, открытая и строительная)	3	0

* Примечание. По данным специальностям подготовка осуществляется по заказу организаций концерна «Белнефтехим».

Примерно 3,5 % от численности работников, выполняющих научные исследования и разработки в организациях концерна, – лица с ученым званием. И это весьма хорошие показатели по сравнению с иными организациями реального сектора экономики республики, где востребованность и доля работников с учеными степенями пока весьма низкая.

С целью обеспечения развития наукоемких производств нефтехимического комплекса страны необходимо расширять подготовку НРВК, особенно по химическим специальностям. Учреждения послевузовского образования, должны быть в большей степени ориентированы на подготовку НРВК для высокотехнологичных предприятий и организаций реального сектора экономики. Особое внимание следует уделять интеграции высшей школы, науки и производственных предприятий. Позитивными примерами такой интеграции могут служить Научно-технологический парк БНТУ «Политехник», Республиканский научно-практический центр нефтехимических технологий и производств БГТУ, создание отраслевых лабораторий в научных организациях НАН Беларуси.

Литература

1. Войтов, И.В. Система планирования, финансирования и контроля подготовки научных работников высшей квалификации в Республике Беларусь. / И.В. Войтов, С.В. Никонович, М.И. Артюхин и др. / Новости науки и технологий, 2006. №1. – С. 21–36.
2. Постановление Государственного комитета по науке и технологиям от 9 января 2012 г. № 1 «Об утверждении Положения о республиканской системе мониторинга подготовки научных работников высшей квалификации в Республике Беларусь».
3. Сутурин, А.К. Применение автоматизированной информационно-аналитической системы мониторинга подготовки научных работников высшей квалификации для анализа динамики развития послевузовского образования в Республике Беларусь / А.К. Сутурин, Н.А. Никоненко / Цифровая трансформация. 2018. №2. – С. 54–59.

УДК 66.011

Кадиев Х.М.

(Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН)

О ПРОЦЕССАХ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ В РАБОТАХ С.Н. ХАДЖИЕВА

С.Н. Хаджиев – широко признанный специалист в области катализа, нефтепереработки и нефтехимии. Он известен своими работами в области химии углеводородов, в первую очередь, высокомолекулярных соединений нефти, тяжелых остатков нефти, синтеза и использования твердых суперкислот на основе высококремнистых цеолитов.

С.Н. Хаджиев – автор и соавтор 840 научных работ, в том числе 220 авторских свидетельств и патентов. Его научные труды по комплексному решению проблемы разработки и внедрения комбинированных систем глубокой переработки нефти имеют первостепенное научное и большое практическое значение [1].

Исследования С.Н. Хаджиева с сотрудниками, отличающиеся четкой направленностью на решение важнейших задач, составили научную основу новых реализованных в промышленности процессов термокatalитических превращений высокомолекулярных углеводородов, в том числе комплексов глубокой (до 95%) переработки нефти высокомолекулярной части.

Обширные исследования С.Н. Хаджиева по гидродинамике прямоточных реакторов с восходящим газокатализаторным потоком и кинетике реакций разрыва С–С связей и Н-переноса в высокомолекулярных углеводородах и нефтяных фракциях на цеолитах в нестационарных условиях при временах контакта от 0,1 до 3 сек завершились разработкой оригинального высокопроизводительного лифт-реактора, скорость реакции в котором увеличивается практически на два порядка [2].

Новый реактор каталитического крекинга получил широкое применение в промышленности при переработке вакуумного газойля в составе новых комплексов глубокой переработки нефти Г-43-107 и КТ-1, построенных на НПЗ г.г. Омске, Москве, Уфе, Грозном, Азербайджане, Болгарии, Казахстане, Литве, Украине и обеспечивающих глубину переработки нефти 80–85% вместо 65–67%, характерных для процессов, ранее действовавших в промышленности. Новые разработки применили также при реконструкции действующих малоэффективных установок каталитического крекинга вакуумного газойля в г.г. Ангарске, Красноводске, Уфе, Кременчуге и за рубежом (НР Куба).

Фундаментальные исследования в области термического превращения тяжелого сырья позволили установить закономерности влияния активирующих и модифицирующих добавок на процесс термической деструкции нефтяных дисперсных систем, выявлены неизвестные ранее для условий висбрекинга закономерности термодеструктивного превращения высокомолекулярных компонентов сырья, образования продуктов уплотнения и их зависимость от физико-химических свойств исходного сырья. На основе полученных закономерностей сформулированы научные основы и создан инициированной высокоэффективный процесс висбрекинга, благодаря внедрению которого стало возможным эффективное применение крупнотоннажного процесса каталитического крекинга вакуумного дистиллята в схемах

глубокой переработки нефти. Технология висбрекинга высокомолекулярных углеводородов успешно реализована на новых установках переработки гудрона мощностью 1, 5 млн. т/год, построенных на НПЗ в РФ (Омске), в Казахстане, Литве и Болгарии.

Дальнейшее развитие процессы глубокой переработки тяжелого сырья получили в работах Хаджиева С.Н. по разработке технологии гидроконверсии высокомолекулярных углеродсодержащих материалов в трехфазной системе с наноразмерными частицами гетерогенного катализатора[3-5].

Общим для всех существующих технологий переработки тяжелого углеводородного сырья является применение каталитических систем с нанесенными на носитель активными каталитическими элементами. Структура таких катализаторов накладывает ограничения на качество перерабатываемого сырья, в частности по содержанию каталитических ядов (тяжелые металлы), содержанию асфальто-смолистых веществ. Поэтому интерес представляют исследования по разработке новых технологических процессов с использованием свойств наноразмерных каталитических систем, способных работать продолжительное время без дезактивации, обладающих высокой активностью в разрыве C-C, C-S и C-N связей.

Под научным руководством и непосредственном участии С.Н. Хаджиева разработаны научные основы нового процесса практической безотходной переработки высокомолекулярной части нефти, природного битума, биомассы и твердых полимерных отходов в ценные продукты с применением наноразмерных частиц катализатора. Изучены закономерности и условия формирования наноразмерных частиц каталитических компонентов в углеводородной среде. Выполнен комплекс исследований гидрогенизационной переработке высокомолекулярных соединений нефти – гудрона, а также природного битума, битуминозной нефти, полимеров и непищевой биомассы, найдены принципиально новые наноразмерные каталитические системы высокоэффективные в превращении высокомолекулярных соединений. Новая технология существенно отличается от традиционных подходов и способов осуществления термокатализических процессов с подводом водорода из вне и реализована в базовой технологии опытно-промышленной установки гидроконверсии в ПАО Татнефть (АО ТАНЕКО).

Хаджиев С.Н. внес значительный вклад в развитие теории и технологии гидрогенизационной переработки тяжелого нефтяного сырья с применением наноразмерных частиц катализатора.

Литература

1. Макарьев С.В., Хаджиев С.Н., Круглова Т.Ф., Имаров А.К. Комбинированная система глубокой переработки мазута КТ-1 «Технология глубокой переработки нефтяного сырья» // Труды ГрозНИИ, 1981 г., вып. 36, с. 3–97.
2. Хаджиев С.Н., Суворов Ю.П., Зиновьев В.Р. др. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах // М., Изд. «Химия», 1982, 280 с.
3. Khadzhiev S.N., Kadiev Kh.M., Yampolskaya G.P., Kadieva M.Kh. Trends in the synthesis of metal oxide nanoparticles through reverse micro-emulsions in hydrocarbon media // Advances in Colloid and Interface Science. 2013. – Vol. 197–198. – P. 132–145.
4. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х. Синтез и свойства наноразмерных систем эффективных катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья // Нефтехимия. 2014, т. 54, № 5, с. 327–351.
5. Хаджиев С.Н., Максимов А.Л., Кадиев Х.М. Наноразмерные катализаторы для нефтепереработки и нефтехимии // В кн. «Наноматериалы: свойства и перспективные приложения» под ред. Ярославцева А.Б. – М.: Научный мир, 2014. – 456 с.: илл. С. 330–354.