



FUNDAMENTALS OF ENVIRONMENTAL SAFETY OF OXIDATIVE PYROLYSIS OF PRIMARY AND SECONDARY OIL PRODUCTS

Abdullaev M.K., Researcher NIIOSPOT,
+99893 533 28 64, shuhrat4444@mail.ru

Umarmhodzhaev D. Kh.
(PhD), Head of Laboratory. NIIOSPOT,
+99898 337 77 60, umarmhodjaevd@mail.ru

Sattarov M. E.
Candidate of Biological Sciences, Scientific Secretary of NIIOSPOT,
+ 99890-124 81 33, m_sattarov@mail.ru

Abstract

The oxidative pyrolysis process is characterized by the introduction of oxygen into the reaction zone. Due to oxidative reactions, heat is released, which is spent on raising the temperature to the reaction temperature and on cracking reactions. In order to avoid the formation of soot and make oxygen serve as an initiator of cracking reactions, it is necessary to mix heated hydrocarbons with oxygen in such a way that ignition does not occur at the moment of mixing, i.e. an appropriate displacement device must be selected.

Keywords: Pyrolysis, hydrocarbon, reactor, temperature, plant, gases, water liquid products.

Аннотация: Оксидланишли пиролиз жараёни кислородни реакция зонасига киритиш билан тавсифланади. Оксидланиш реакциялари туфайли иссиқлик ажралиб чиқади, бу ҳароратни реакция ҳароратига кўтариш ва ёрилиш реакцияларига сарфланади. Соот ҳосил бўлишига йўл қўймастик ва кислородни ёрилиш реакцияларининг ташаббускори бўлиб хизмат қилиши учун қиздирилган углеводородларни кислород билан аралаштириш пайтида ёниш содир бўлмайдиган тарзда аралаштириш керак, яъни. Тегишли жой ўзгартириш мосламаси танланиши керак.

Аннотация: Процесс окислительного пиролиза характеризуется вводом в реакционную зону кислорода. За счёт окислительных реакций выделяется тепло, которое расходуется на повышение температуры до реакционной и на реакции



крекинга. Для того, чтобы избежать образование сажи и заставить кислород служить инициатором реакций крекинга, необходимо так смешивать нагретые углеводороды с кислородом, чтобы не происходило воспламенение в момент смешения, т.е. необходимо выбирать соответствующее устройство для смешения.

Калитсўзлар: Пиролиз, углеводород, реактор, ҳарорат, ўсимлик, газлар, сув, суюқ маҳсулотлар.

Ключевые слова: Пиролиза, углеводород, реактор, температура, завод, газы, вода, жидкие продукты.

В качестве устройства для смешения специалистами предложено конструкция эжектора-смесителя, работающего при сверхкритическом отношении давлений эжектирующего и эжектируемого газов, на основе сопла Лавалья.

Методы. Исследование процессов окислительного пиролиза газоконденсатов проведено на лабораторной установке производительностью 0,5 л. сырья в час (рис.1). Процесс осуществлялся по следующей схеме. Исходное углеводородное сырьё подавалось из бюретки (1) поршневым насосом (2) производительностью 0,5-1,0 л жидкости в час в испаритель-подогреватель углеводородного сырья (5). Изменение расхода осуществлялось регулировкой хода поршня насоса. В испарителе – подогревателе сырьё испарялось и подогревалось до температуры 400°C. Температура подогрева сырья измерялась термопарой, помещённой у выхода паров сырья из аппарата. Пары углеводородного сырья направлялись затем в смеситель эжекционного типа (6). Сюда же подавалась смесь кислорода с водяным паром, нагретая до 300°C. Для получения парокислородной смеси вода подавалась поршневым насосом (11) производительностью до 0,3 л/час из бюретки (10) в испаритель (12), после чего полученный водяной пар смешивался с кислородом и полученная парокислородная смесь нагревалась до необходимой температуры. Кислород поступал в подогреватель из баллона (14) через регулирующие вентили. Расход и давление кислорода измерялись ротаметром (16) и манометром (3). На линии подачи кислорода установлен обратный клапан. Давление паров сырья на входе в смеситель эжекционного типа измерялось манометром (3). Из смесителя смесь углеводородов с парокислородом подавалась в реактор (7) объёмом 3,015 л.

Реактор рассчитан на работу при температуре до 1000°C и давлении 1 ати. Для компенсации тепловых потерь он оборудован наружным электрообогревом.

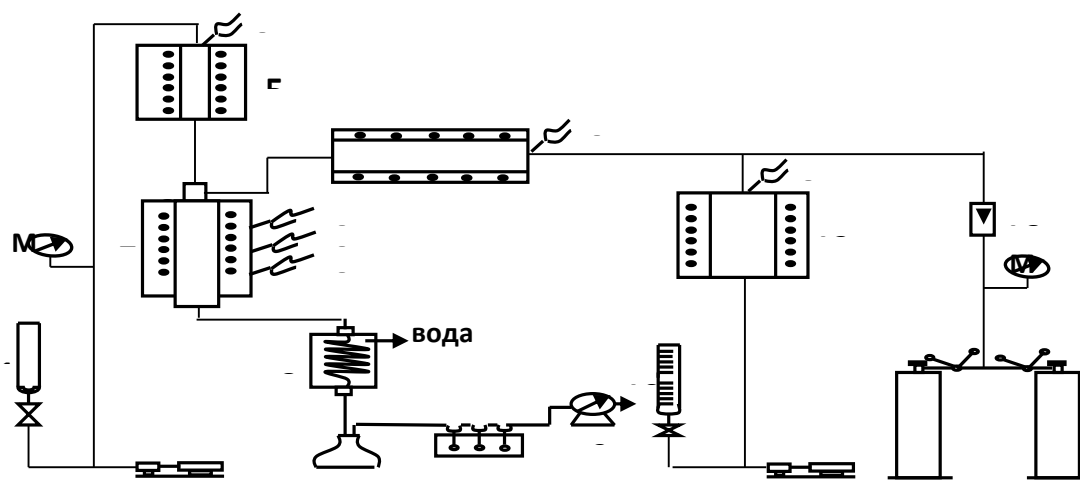


Рис.1 Схема лабораторной установки окислительного пиролиза

1 – бюрета для сырья,	2 – насос для сырья,	3 –образцовый манометр,
4 – термopара,	5 – подогреватель сырья,	6 – форсунка-смеситель,
7 – реактор,	8 – холодильник циркулирующей воды,	9 – газовые часы,
10 – бюретка для воды,	11 – дозировочный насос для воды,	12 – парогенератор,
13 – подогреватель парокислородной смеси,	14 – баллон с кислородом,	15 – редуктор,
16 – ротаметр,	17 – баллон с азотом.	

Реактор изготовлен из стали IX18H9T. Для изменения реакционного объёма от 0,07 до 3 м. В реактор вставляются цилиндрические вкладыши. На выходе из реактора парогазовая смесь охлаждалась в змеевиковом холодильнике (8), проходила последовательно через сборник конденсата, пять ловушек-змеевиков, погруженных в лёд и две дренсельные склянки с трансформаторным маслом. Охлаждённый газ пиролиза через газовые часы (9) выпускался из системы.

Пуск и работа установки проводились следующим образом:

1. По кислородной линии подавался азот для того, чтобы освободить установку и коммуникации от воздуха.
2. На регуляторах устанавливались заданные температуры и включался электрообогрев.
3. По достижении заданных температур в реакторе и подогревателях, включалась и регулировалась до требуемого расхода подача воды в испаритель и реактор.



4. Затем включался заранее отрегулированный сырьевой насос, и некоторое время проводили термический пиролиз газоконденсата в присутствии паров воды и азота с целью выравнивания температур, производительности и т.д.

5. Если целью опыта было изучение окислительного пиролиза, то выключали азот и вместо него подавали кислород, постепенно увеличивая его расход до намеченного.

В лабораторных условиях из-за больших тепловых потерь в окружающую среду реактор оборудован внешним компенсационным обогревом, что позволяло проводить опыты при любом соотношении кислорода и исходного сырья.

Для наблюдения за ходом процесса и снятия показателей материального баланса установка была оборудована контрольно-измерительными приборами.

Для замера расхода кислорода был установлен ротаметр, для замера газа пиролиза – газовые часы.

Давление замерялось с помощью манометров.

Автоматически регулировалась температура в реакторе, на выходе из подогревателей сырья и парокислородной смеси.

Во время каждого опыта отбиралась проба газа на выходе из системы после газовых часов. В каждом опыте после холодильника и ряда ловушек, пиролизный газ проходил через газовые часы, частично отбирался в газометры и анализировался хромато графическим методом на содержание CH_4 ; C_2H_6 ; C_2H_4 ; C_3H_8 ; C_3H_6 ; $\Sigma\text{C}_4\text{H}_{10}$; $\Sigma\text{C}_4\text{H}_8$; C_4H_6 , C_5H_{12} , H_2 , CO и CO_2 . [1.2.3].

Полученные результаты:

Окислительный пиролиз нефти и нефтешлама

Пиролиз нефтяного сырья является ведущим процессом получения газообразных монолефинов: этилена, пропилена, бутиленов – исходных продуктов для многочисленных нефтехимических производств. В последнее время все более широкое применение в качестве пиролизного сырья находят низкооктановые бензиновые прямогонные фракции, газовые конденсаты, а также и сырая нефть. Нами была исследована возможность переработки нефти поступающая в качестве сырья на Ферганский нефтеперерабатывающий завод и амбарные нефтешламы этого же завода методом окислительного пиролиза.

Нефть поступающий в качестве сырья на Ферганский нефтеперерабатывающий завод представляет собой эмульсию тёмно-коричневого цвета с содержанием влаги. Точнее определение процентного содержания воды для каждого опыта



было невозможным, так как происходило некоторое отслаивание, которое не учитывалось.

Опыты проводились на лабораторной установке, который был описан выше. [4.].

Таблица-1 Показатели качеств нефти и нефтешлама

Компонентный состав, % масс.	Нефть	Усреднённая проба нефтешлама
Вода	-	8,6-10
Углеводородная часть	96,0	77,3-85
Газы	1,8	4-6
Твёрдый остаток	2,2	2,1
Смоли	6,0	2,0
Асфальтены	3,0	2,0
Кокс	1,5	2,0

Таблица-2 Химический состав углеводородной части нефти и нефтешлама

№	Элементарный состав, % масс.	Нефть	Усреднённая проба нефтешлама
1	Углерод	72,26	70,5
2	Водород	14,11	12,38
3	Кислород	6,16	7,14
4	Азот	3,18	3,18
5	Галлогены	2,09	2,09
6	Оксиды металлов	2,20	4,71

Таблица-3 Характеристика углеводородной части нефти и нефтешлама

№	Температура, °C	Ароматика,%масс.		Нафтены.%масс.		Парафины.%масс.	
		Нефть	Нефтешлам	Нефть	Нефтешлам	Нефть	Нефтешлам
1	60-95	0,14	-	0,43	-	0,93	-
2	95-122	0,14	0,16	0,30	0,44	0,76	0,10
3	122-150	1,51	0,98	0,65	0,83	2,84	1,95
4	150-175	1,90	1,62	0,80	1,11	3,60	12,27
5	175-200	1,43	1,76	0,56	1,06	3,51	3,33
6	200-250	3,40	2,95	0,72	1,62	7,88	6,37
7	250-300	4,76	5,14	2,6	1,91	7,14	17,19
8	300-350	3,54	3,28	5,57	4,13	6,39	7,49
	Итого:	16,82	15,89	11,63	11,10	33,05	44,24

Тяжёлый остаток (выше 350°C) - 38,50 (нефти) - 28,77 (нефтешлама)

Заключение. Исследование влияния температуры и времени реакции на процесс окислительного пиролиза нефти и нефтешлама исследование влияния температуры проводилось нами при температурах от 775 до 850°C.



В табл. 4 приведены результаты опытов по окислительному пиролизу нефти и нефтешлама при времени пребывания продуктов в реакционной зоне порядка 1,0 сек. Температура изменялась от 775 до 850°C.

Из приведённых данных видно, что значительный выход этилена и пропилена наблюдается при 800°C, а при дальнейшем повышении температуры их выход снижается.

Выход непредельных углеводородов с ростом температуры увеличивается, достигая максимума при 800°C и составляет 14,8% вес., а при дальнейшем повышении температуры их выход понижается.

Жидкие продукты, упоминаемые в результатах, приводимых по всем опытам с нефтью и нефтешламом, состоят из суммы пироконденсата, конденсата водяного пара и реакционной воды, так как в результате пиролиза получалась очень стойкая эмульсия, состоящая из смолы и воды, и выделить воду не представлялось возможным.

В табл. 4 и 5 приведены результаты опытов по окислительному пиролизу нефти и нефтешлама при времени пребывания продуктов в реакционной зоне порядка 3-4 сек., а на рис. 2,3 показано изменение состава газа в зависимости от температуры при том же времени контакта.[5.6].

Таблица-4 Влияние температуры на выход компонентов при окислительном пиролизе нефти и нефтешлама(% масс. на пропущенное сырьё).τ ~ 1,0 сек.

Температура, °C Компоненты	775		800		825		850	
	Нефть	Нефте-шлам	Нефть	Нефте-шлам	Нефть	Нефте-шлам	Нефть	Нефте-шлам
Взято: нефти	100,0	100	100,0	100	100,0	100	100,0	100
(нефтешлама)кислорода	9,7	9,7	9,8	9,8	9,4	9,4	9,4	9,4
водяного пара	11,7	11,7	15,4	15,4	20,4	20,4	14,7	14,7
Итого:	121,4	121,4	125,2	125,2	129,8	129,8	124,1	124,1
Получено: H ₂	0,9	0,7	1,0	0,70	0,8	0,60	0,7	0,60
CO	11,1	12,2	8,6	11,30	11,4	12,9	11,2	12,00
CO ₂	3,3	5,3	3,1	3,4	2,6	2,9	3,6	3,3
CH ₄	4,8	0,7	7,5	8,8	5,2	6,2	9,5	11,9
C ₂ H ₆	0,3	10,8	1,0	0,7	0,3	0,5	0,1	0,4
C ₂ H ₄	9,1	-	10,4	11,7	9,3	10,7	8,7	9,9
C ₃ H ₈	0,1	-	0,3	-	-	-	0,1	-
C ₃ H ₆	2,9	-	3,1	-	2,4	-	1,5	-
C ₂ H ₂	0,1	-	0,1	-	-	-	-	-
C ₄ H ₁₀	0,1	-	0,1	-	-	-	-	-
α - C ₄ H ₈	0,3	-	0,2	-	0,1	-	0,1	-
изо - C ₄ H ₈	0,4	-	0,4	-	0,2	-	0,2	-
транс - C ₄ H ₈	0,1	-	0,1	-	0,1	-	-	-
цис - C ₄ H ₈	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₄ H ₆	0,3	-	0,5	-	0,4	-	0,2	-
C ₅ H ₂	-	-	-	-	-	-	-	-
Жидкие продукты пиролиза + потери	79,3 8,3	78,8 9,4	50,7 8,1	79,6 9,0	88,9 8,1	87,0 9,0	79,4 8,8	77,0 9,0
Итого:	121,3	9,4	125,2	125,2	129,8	129,8	124,1	124,1



Использованная литература:

1. Ахметов С.А. Гл. 7 Теоретические основы и технология процессов первичной переработки нефти и газов // Физико-химическая технология глубокой переработки нефти и газа.. — УГНТУ, 1997. — Т. 2.
2. Пиролиз — статья из Большой советской энциклопедии.
3. Горная энциклопедия в 2 томах. Том 1 М.: «Советская энциклопедия» 1984.
4. Мухина Т. Н. Пиролиз углеводородного сырья [Текст] / Т. Н. Мухина, Н. Л. Барабанов, С. Е. Бабаш — М.: Химия, 1987. — 240 с.
5. Nakamura D. N. Global ethylene capacity increases slightly in 2006 [Ежегодный отчет] / D. N. Nakamura // Oil and Gas Journal. — 2007. — v. 105. — № 27.
6. Мусаев А.Н., Сафаев М.М. Получение низкомолекулярной углеводородно-кислородной смеси из высокомолекулярных углеводородов природного и вторичного происхождения. Монография. Ташкент, 2020. 124 с.