SAT–LB-P-2-CT(R)-11

INVESTIGATION OF HYDROCARBON GROUPS OF ALTERNATIVE SOURCES

Assoc. Prof. Yordanka Tasheva, PhD
Department of Industrial technogies and management,
University "Prof. Dr. A. Zlatarov" Burgas, Bulgaria
Tel.: +35956716904
E-mail: jtasheva_2006@abv.bg

Abstract: *Determination of chemical composition (hydrocarbon group type distribution) of alternative sources is of great relevance in predicting product quality. An column chromatography method has been developed to determine total saturates, total aromatics and polar compounds distribution in different raw-materials such as heavy fuel oil and pyrolisis oil without prior separation, using refractive index. The purpose of this work to identify hydrocarbon group type distribution of heavy petroleum fractions based on their elution times. The present method allows the precise determination of the elution profiles of hydrocarbon groups and therefore can be applied for their accurate quantative determination.*

Keywords:*heavy petroleum fractions, column chromatography, hydrocarbon groups*

ВЪВЕДЕНИЕ

Икономията на нефта и замяната му с други източници на енергия (атомна енергия, природен газ, въглища) поставя пред нефтопреработващата промишленост глобалния проблем за най-рационалното преработване на нефта, с цел да се получат максимално количество горива и други нефтени продукти и суровини за нефтохимичния синтез. Количеството на изгаряния нефт, като енергийно гориво под формата на остатъчно котелно гориво постепенно намалява (Genieva, S., Koleva, D., Vlaev, L., 2010).

Основната задача на нефтопреработващата и нефтохимическата промишленост е непрекъснатото обновление и модернизация на технологиите, внедряването и усвояването на нови процеси за дълбочинно преработване на нефта и получаването на максимално количество моторни горива, нефтени и нефтохимични подукти при разширяване на асортимента и подобряване на качеството им. Повишаване на техническото равнище на производство, чрез внедряване на автоматични системи за управление на техническите процеси, микропроцесорна и компютърна техника (Petkova, N., Angelova, M., Petkov, P., 2009).

В съвременното нефтопреработване доминират каталитичните процеси. Те играят важна роля при получаването на редица ценни продукти. Непрекъснатото увеличаване на потребностите от висококачествени моторни горива и масла, при това с високи екологични свойства, води до поставяне непрекъснато на все по-големи изисквания към качеството на използваните суровини. Традиционно суровините за тези дълбочинни процеси на преработване са фракции, кипящи над 350 ^{0}C (фр. 350-500 ^{0}C) (Guilherme, P., Magorie, M., Vinicius, R., 2014).

Висококипящите фракции на нефта представляват сложна смес от практически безкраен брой взаиморазтворими компоненти – въглеводороди, сяро-, азот-, и кислородсъдържащи съединения, смоли и други с различна молекулна маса и температура на кипене. Разделянето на такава смес на индивидуални съединения е невъзможно (Barman, N., 1996).

В състава им влизат въглеводороди от следните групи: парафинови, олефинови, нафтенови и ароматни. Тяхното относително съдържание в различните видове висококипящи суровини може да се колебае в широки граници. В зависимост от това се различават и техните свойства, което оказва влияние върху начините на тяхното преработване. По тази причина определянето на груповия въглеводороден състав е от съществено значение с цел определяне на технологичния режим на работа (Stratiev, D., Shishkova, I., Tsaneva, T., Mitkova, M., Yordanov, D., 2016).

Целта на настоящата работа е да се изследва груповия химичен състав на алтернативни суровини, а именно мазут от първично преработване на нефта и пиролизно масло, получено при изгарянето на пластмаса и каучук.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Материали и методи

Същността на използвания метод на изследване на груповия състав на тежки нефтени суровини се заключава в разтварянето на отделните проби в разтворител хексан, след което добре разтворената проба се пропуска през колонна система, която се състои от две части: горната част на колоната е запълнена с адсорбент Al_2O_3 с размер на порите от 30 до 60 меша, а долната част колонната система се насипва с адсорбент силикагел с размер на порите до 200 меша.

В процеса на изследването бяха използвани сертифицирани материали, разтворители и адсорбенти. Количеството на изследваната проба се определяше тегловно. Обикновено изследваната проба беше от 5 до 10 g. На изследване бяха подложени осем проби мазут, получени от първично преработване на нефт и нефтени смеси, както и четири проби пиролизни масла, получени при изгаряне на отпадъци от пластмаса и каучук от различни инсталации в РБългария. Физикохимичните свойства на изследваните проби са представени в предходна работа на автора (Tasheva, Y., Lazarov, I., 2015). Трябва да се отбележи, че всички изследвани проби мазут бяха деасфалтизирани, за да се избегне запушване на колонната система. Методиката на изследване беше следната: Първоначално през колоната се пропускаше около 30 cm^3 хексан, с цел омокряне на колоната, след което през колоната преминаваше изследваната проба. Като разтворители бяха използвани хексан, циклохексан, толуен, ацетон и метанол. След пропускане на пробата в колонната система се прибавя около 200 cm^3 хексан и 200 cm^3 циклохексан с цел по-добро разтваряне на парафино-нафтеновата част и съответното й отделяне от вискозните проби. Двете секции на колонната система се разделяха. Долната част на колоната се оставяше да се дренира. А в горната колона се пропускаше последователно толуен, ацетон и метанол в количество 100 cm^3 от всеки разтворител. След разделянето използваните разтворители се отстраняваха от получените фракции посредством изпаряване, а получените остатъци се претегляха и чрез изчисление се определяше процентното съдържание на парафино-нафтеновата фракция и фракцията от полярни съединения. Ареновите въглеводороди се определяха по разлика.

ЕКСПЕРИМЕТАЛНА ЧАСТ

В Таблици 1 и 2 са представени получените резултати от адсорбционното разделяне на мазута и пиролизните масла.

Видно е от получените резултати, че изследваните алтернативни суровини се състоят от наситена част – парафино-нафтенови въглеводороди, полярни съединения и аренови въглеводороди. Съотношението и количественото съдържание на отделните части са различни според произхода/химичния състав и начина на преработването на различните нефтени суровини.

Резултатите от изследванията показват, че изследваните от нас мазути от първично преработване на нефт и нефтени смеси и пиролизни масла се състоят от високомолекулни

въглеводороди, имат сравнително високо съдържание на полярни съединения (включващи азот, сяра и кислород в структурата си) и висококондензирани аренови структури.

Таблица 1. Групов въглеводороден състав на изследвани мазути от първично преработване на нефт и нефтени смеси

№	Изследвани проби	Групов въглево дороден състав		
		Парафино-нафтенова фракция, %	Полярни съединения, %	Аренови въглеводороди, %
1.	Проба П-1	56,1	17,8	26,1
2.	Проба П-2	53,2	19,4	27,4
3.	Проба П-3	52,6	21,6	25,8
4.	Проба П-4	51,7	22,3	26,0
5.	Проба П-5	50,0	23,1	26,9
6.	Проба П-6	49,4	24,5	26,1
7.	Проба П-7	48,3	25,8	25,9
8.	Проба П-8	47,1	27,1	25,8

Таблица 2. Групов въглеводороден състав на изследвани пиролизни масла, получени при изгаряне на отпадъци от пластмаса и каучук

№	Изследвани проби	Групов въглево дороден състав		
		Парафино-нафтенова фракция, %	Полярни съединения, %	Аренови въглеводороди, %
1.	Проба М-1	3,4	57,1	39,5
2.	Проба М-2	2,8	59,3	37,9
3.	Проба М-3	3,1	58,9	38,0
4.	Проба М-4	3,8	58,6	37,6

Изследването на двата вида висококипящи нефтени суровини показва, че всички изследвани проби съдържат подобни компоненти. Пиролизните масла съдържат по-голямо количество висококондензирани ароматни компоненти и са с високо съдържание на полярни съединения, докато нефтените мазути имат по-ниско съдържание на полярни съединения и значително по-голямо процентно съдържание на наситени. Получените минимални количества парафино-нафтенова фракция при изследваните пиролизни масла най-вероятно представляват олефини.

От представените резултати, получени след адсорбционно разделяне с колонна хроматография се установи, че груповия въглеводороден състав на изследваните нефтени мазути и пиролизни масла е аналогичен и зависи главно от природата, химичния състав и начина на преработване на отделните суровини.

Това от своя страна показва, че изследваните нефтени мазути, получени от първично преработване на нефт и нефтени смеси и пиролизни масла, получени при изгарянето на отпадъци от пластмаса и каучук биха могли да се използват като суровина за получаване на допълнителни количества светли нефтопродукти.

ИЗВОДИ

При изследването на груповия въглеводороден състав на мазути от първично преработване на нефт и нефтени смеси и масла, получени при пиролиза на отпадъци от пластмаса и каучук се установи аналогичност в състава на последните. Изследваните

алтернативни суровини биха могли да се преработват чрез съвременните технологии и да се използват като източници за получаване на допълнителни количества нефтопродукти.

REFERENCES

Barman, N., (1996) , Hydrocarbon-Type Analysis of Base Oils and Other Heavy Distillates by Thin-Layer Chromatography with Flame-Ionization Detection and by the Clay-Gel Method, *Journal of Chromatographic Science*,34 (1), 104-116.

Genieva, S., Koleva, D., Vlaev, L., (2010), Study of the possibility for using of the products from the pyrolysis of rice husks as adsorbents of different hydrocarbons*, Journal of International Scientific Publication: Ecology &Safety*, 4 (1), 140-151.

Guilherme, P., Magorie, M., Vinicius, R., (2014), Characterization of polar compounds in a true boiling point distillation system using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry, *Fuel* 115, 190-202.

Petkova, N., Angelova, M., Petkov, P., (2009), Establishing the reasons and type of the enhanced corrosion in the crude oil atmospheric distillation unit, *Petroleum & Coal*, 51 (4), 286-292.

Stratiev, D., Shishkova, I., Tsaneva, T., Mitkova, M., Yordanov, D., (2016), Investigation of relations between properties of vacuum residual oils from different origin and of their deasphalted and asphaltene fractions, *Fuel* 170, 115-129.

Tasheva, Y., Lazarov, I., (2015), Possibilities to increase the yield of light products at primary processing of oil and petroleum mixtures, *Petroleum&Coal*, 57 (6), 141-147.