

# Etilen istehsalının yan məhsulu yüngül piroliz qatranının tədqiqi və alınan lakların xassələri

F.M. Sadiqov, t.e.d.,

Q.N. Hacıyev k.ü.f.d., Ş.D. Əliyeva,

İ.H. Məmmədova, G.H. Həsən-zadə,

E.T. Məlikova, N.S. Sadiqova

Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutu

e-mail: e\_colifefutur\_e@mail.ru

**Açar sözlər:** yüngül piroliz qatranı, rektifikasiya, benzol, toluol, neft polimer qatranı, dietilamin, toluol əsaslı alüminium kompleks katalizatoru, lak.

DOI.10.37474/0365-8554/2023-04-43-47

## Исследование побочного продукта производства этилена легкой пиролизной смолы и свойства полученных лаков

Ф.М. Садыгов, д.т.н., Г.Н. Гаджиев, д.ф.х.н., Ш.Д. Алиева, И.Х. Мамедова, Г.Х. Гасан-заде, Э.Т. Меликова, Н.С. Садыгова  
Институт катализа и неорганической химии

**Ключевые слова:** легкая пиролизная смола, ректификация, бензол, толуол, нефтеполимерная смола, диэтиламин, алюминиевый комплексный катализатор на основе толуола, лак.

Состав легкой пиролизной смолы был изучен методами газохроматографического и масс-спектрометрического анализа. В образце было обнаружено 70.24 % ароматических, 8.53 % насыщенных и 7.83 % ненасыщенных углеводородов. Ректифицированы ароматические углеводороды с высоким процентным содержанием легких пиролизных смол. Изучена переработка в лаки нефтеполимерной смолы в кубовом остатке. Установлено, что лаки устойчивы к действию кислот, солей, щелочей, морской воды и минерального масла, не обладают электропроводностью. Установлено, что лак, полученный с алюминиевым комплексным катализатором на основе толуола, более качественный, чем лак, полученный при термической обработке.

## The study of byproduct of ethylene production with light pyrolysis resin and properties of obtained varnish

F.M. Sadygov, Dr. in Tech. Sc., G.N. Hajiyev, PhD in Ch. Sc., Sh.D. Aliyeva, I.H. Mammadova, G.H. Hasan-zade, E.T. Malikova, N.S. Sadygova  
Institute for Catalysis and Inorganic Chemistry

**Keywords:** light pyrolysis resin, rectification, benzol, toluol, oil-polymer resin, diethylamine, aluminum complex catalyst on toluol, varnish.

The composition of the light pyrolysis resin has been studied with the methods of gas-chromatographic and mass-spectrometry analysis. 70.24 % of aromatic, 8.53 % of saturated and 7.83 % of non-saturated hydrocarbons have been revealed in the sample. Aromatic hydrocarbons with high content percentage of the light pyrolysis resins have been rectified. The treatment of the oil-polymer resin into the varnish in the distillation residue has been researched. It was defined that the varnishes are stable against the reactions of the acids, salts, alkali, sea water and mineral oil, and do not have electrical conductivity. Moreover, it was also revealed that a varnish obtained with an aluminum complex catalyst on toluol is of higher quality than that of obtained via thermal treatment.

Pirolizə verilən xammallardan asılı olaraq, ümumi məhsulun 30–40 %-ə qədəri maye yan məhsulların (ağır və yüngül qatran) payına düşür [1, 2]. Yüngül qatran aromatik karbohidrogenlər, alkanlar və alkenlərin qarışığından ibarət sarı-narıncı rəngli mayedir. Böyük tərkib hissəsini aromatik karbohidrogenlər (benzol, toluol, stiro, ksilol, etilbenzol, trimetilbenzollar) təşkil etsə

də, yüngül qatrandan pentan, heksan, tsikloheksan, pentadien, izopren kimi doymuş və doymamış karbohidrogenlər mövcuddur. Tərkibində 25–30 %-ə qədər olefinlər, 65–70 %-ə qədər aromatik karbohidrogenlər var [3].

Maye yan məhsulların alınması və tərkibində yüksək faizli komponentlərin olması onların səmərəli tədqiq üsullarının araşdırılmasını aktual

edir. Yüngül qatran əsasən dörd mərhələli texnoloji sxem üzrə emal edilir. Yüngül qatran fraksiyalarında dienlərin hidrogenləşdirilməsi və yüngül qatranın təmizlənməsi aktiv palladium mərkəzli katalitik sistemlərdə aparılır [4-6].

Neftin tərkibində kükürd olduqda hidrosulfollaşdırmanın aparılması mütləqdir, lakin kükürdsüz neftlərdə bu mərhələ ixtisar olunur. Amerika Birləşmiş Ştatlarında yüngül qatranın emalı üçün pirotol prosesindən istifadə edilir. Bu proses etilen istehsalının maye məhsullarında C<sub>6</sub>-nı C<sub>9</sub>-a çevirmək üçün tətbiq olunur [7]. Bundan əlavə pirolizin qatranlarından lak-boya materiallarının alınması istiqamətində də tədqiqat işləri aparılır.

Alüminium olan katalitik sistemlərdə dealkilləşmə proseslərində yüngül qatranın tərkibində alkil benzol törəmələri dealkilləşərək benzolun kütlə payını artırır, doymamış karbohidrogenlərin oliqomerləşməsində də aktivlik göstərir [8, 9]. Bu da yüngül qatrandan neft-polimer qatranlarının istehsalı yollarının tədqiq olunmasını vacib edir.

Yüngül piroliz qatranından neft-polimer qatranı istehsal etmək mümkündür. Neft-polimer qatranının istehsalı oliqomerləşmə prosesləri ilə həyata keçirilir. Neft-polimer qatranlarından lak-boya maddələri, tipografik boya, yapışqan, mastika, möhürləyici tərkib, plastik, rezinlərin istehsalında istifadə olunur [10, 11].

Bu işin məqsədi yüngül piroliz qatranından benzol və toluolu ayırmaq, kub qalığın neft-polimer qatranına çevrilməsi və lakların alınmasıdır. Beləliklə, tədqiqatın aktualığı yerli sənayenin müxtəlif sahələrinin ehtiyaclarını ödəmək üçün karbohidrogen (neft polimeri) qatranlarının çeşidinin genişləndirilməsi ehtiyacı ilə müəyyən edilir.

#### Təcrübi hissə

Sumqayıt şəhəri, Azərkimya İstehsalat Birliyi, Etilen-Polietilen Zavodu, EP qurğusunda alınan maye yan məhsulların zavodda və laboratoriyada Agilent 7820A+Agilent 5975 series MSD kütlə spektrometri və Agilent technologies 7820A (kolon HP5, uzunluğu 30 m, diametri 3.2x10<sup>-4</sup>, aktiv fazanın qatılığı 2.5x10<sup>-7</sup>) qaz xromatoqrafında aparılan analizlər seriyası onu göstərir ki, yüngül qatranın tərkibinin 60-75 %-ə qədərini aromatik karbohidrogenlər təşkil edir. Təcrübə üçün 315 q yüngül qatran götürülmüş və karbohidrogen tərkibi müəyyən edilmişdir. Aparılan analizlərə əsasən yüngül qatranın karbohidrogen tərkibi cədvəl 1, 2-də göstərilmişdir.

Cədvəl 1

Karbohidrogenlər	Kütlə payı, %
Alkan	1.133
İzoalkan	3.242
Aromatik	74.124
Naften	8.364
Olefin	9.907
İdentifikasiya olunan	96.896
İdentifikasiya olunmayan	3.104
<b>Cəmi</b>	<b>100.000</b>

Cədvəl 2

Karbohidrogenlər	Yüngül qatran nümunəsi	
	Kütlə payı, %	Kütlə payı, q
3metilbuten-1	2.491	7.84
İzopentan	2.516	7.92
Pentan	2.390	7.52
İzopren	2.992	9.42
Heksan	1.536	4.83
Heksen-1	1.389	4.37
Metilsiklopentadien	0.976	3.07
Benzol	37.310	117.52
Tsikloheksan	1.638	5.15
Heptan	0.478	1.505
Toluol	16.502	51.98
Etilbenzol	1.120	3.52
m-Ksilol	3.233	10.18
Stirol	6.217	19.58
1,3,5 trimetilbenzol	0.896	2.82
1,2,4 trimetilbenzol	5.020	15.81
1,2,3 trimetilbenzol	0.289	0.91
İdentifikasiya olunan	86.993	274.02
İdentifikasiya olunmayan	13.007	40.97
<b>Cəmi</b>	<b>100.000</b>	<b>314.99</b>

İkımərhələli tədqiqat işinin birinci mərhələsində 315 q yüngül qatran rektifikasiya olunaraq benzol-toluol fraksiyası ayrılmış və kub qalığından nümunə götürülərək termik emal olunmuşdur. 27-120 °C temperaturda ayrılan kondensat və qalıq xromatoqrafik analiz olunmuş nəticələr cədvəl 3-də verilmişdir.

55 q kub qalığından 15 q nümunə götürülərək 2 saat 200 °C-də termik emal olunmuş, 100:1 nisbətində bərkidici (dietilamin) əlavə olunmuş və dəmir təbəqələrə şüşə çubuq vasitəsilə çəkilmişdir. Standartlara uyğun olaraq, müxtəlif məhlullarda dayanıqlığı və keyfiyyət göstəriciləri yoxlanılmışdır.

Alınan lak bərkidici qatılmadıqda otaq temperaturunda üç günə, bərkidici qatıldıqda bir günə

Cədvəl 3

Göstəricilər	Kütlə payı, %	Kütlə, q
Yüngül qatran	100	315
Fraksiya (27 °C-120 °C)	82.5	260
Qalıq	17.5	55
<b>27 °C-120 °C fraksiyasının karbohidrogen tərkibi</b>		
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	13.000	33.8
Heksan, heksen-1	5.590	14.5
Benzol	45.192	117.5
Toluol	19.923	51.8
Etilbenzol	0.815	2.12
m-Ksilol	2.030	5.28
Stirol	3.107	8.08
<b>Qalıq karbohidrogen tərkibi</b>		
Etilbenzol	2.557	1.4
m-Ksilol	8.952	4.9
Stirol	20.883	11.5
1,3,5 trimetilbenzol	3.998	2.2
1,2,4 trimetilbenzol	28.181	15.5
1,2,3 trimetilbenzol	1.857	1

Cədvəl 4

Məhlul	Qalıq emal üsulu və lakların dayanıqlığı		Standart sənədlər
	Termik	Katalitik	
25 %-li H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Dayanıqsız	Dayanıqlı	ГОСТ 4204-77
25 %-li HNO <sub>3</sub>	Dayanıqsız	Dayanıqlı	ГОСТ 4461-77
3 %-li NaCl	Dayanıqlı	Dayanıqlı	ГОСТ 4233-77
5 %-li NaCl	Dayanıqlı	Dayanıqlı	ГОСТ 4233-77
3 %-li NaOH	Dayanıqlı	Dayanıqlı	ГОСТ 4328-77
5 %-li NaOH	Dayanıqlı	Dayanıqlı	ГОСТ 4328-77
10 %-li NaOH	Dayanıqlı	Dayanıqlı	ГОСТ 4328-77
25 %-li NaOH	Qismən dayanıqlı	Dayanıqlı	ГОСТ 4328-77
40 %-li NaOH	Qismən dayanıqlı	Dayanıqlı	ГОСТ 4328-77
30 %-li KaOH	Qismən dayanıqlı	Dayanıqlı	ГОСТ 24363-80
Dəniz duzunun 3 %-li məhlulu	Dayanıqlı	Dayanıqlı	NaCl - ГОСТ 4233-77; KCl - ГОСТ 4234-77; MgCl <sub>2</sub> - ГОСТ 4209-77; CaSO <sub>4</sub> - ГОСТ 4523-77
İ-12A markalı mineral yağ	Dayanıqlı	Dayanıqlı	ГОСТ 20799-88
Benzin	Dayanıqsız	Dayanıqsız	NTS (normativ texniki sənəd)

quruyur. Dəmir təbəqələrə çəkilmiş lakın dayanıqlığı və keyfiyyətini yoxlamaq məqsədilə 25 %-li H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> turşusu (ГОСТ 4204-77), 3,5 %-li NaCl (ГОСТ 4233-77), 3, 5, 10, 25, 40 %-li NaOH (ГОСТ 4328-77), 30 %-li KaOH (ГОСТ 24363-80), 25 %-li HNO<sub>3</sub> turşusu (ГОСТ 4461-77) məhlullarında, laboratoriyada hazırlanmış dəniz duzunun 3 %-li məhlulunda, İ-12A markalı mineral yağda (ГОСТ 20799-88) və benzində (NTS)

3 saat müddətində saxlanılmış, elektrik keçiriciliyi yoxlanılmışdır.

Tədqiqat işinin 2-ci mərhələsində qalan kub qalığı katalitik emal olunmuşdur. Belə ki, katalizator kimi laboratoriyada sintez olunmuş toluol əsaslı alüminium kompleks katalizatorundan istifadə olunmuşdur [8]. Qalıq müxtəlif nisbətlərdə kompleks katalizatorla emal edilmiş və katalizatorun effektivliyi yoxlanılmışdır. Qalan 40 q qa-

lıq 10 q-lıq 4 nümunəyə ayrılmış və nümunələrə 0.15, 0.2, 0.25 və 0.3 q kompleks katalizator əlavə olunaraq 140 °C temperaturda 2 saat müddətində, qarışdırılaraq termik və katalitik emal olunmuşdur. Alınan lak nümunələri dəmir təbəqələrə şüşə çubuqla çəkilməmiş və bərkimə müddəti, təbəqədən qopma xüsusiyyəti müqayisə edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, katalizatorun 0.25 q (2.5 %) miqdarına qədər alınan lakların bərkimə müddətləri 22 °C-də bir gündən çoxdur. Lakin 0.25 və 0.3q (2.5 %, 3 %) katalizatorla emal olunan lakların bərkimə müddəti bir günü keçmir və katalizator miqdarı artıqca lakın təbəqədən qopması asanlaşır. Bu, polimerləşmə prosesinin sürətlənməsi və sistemdə polimer miqdarının artması ilə əlaqədardır. Ona görə də optimal katalizator miqdarı 2.5 % götürülmüş müvafiq nümunədən alınan lakın keyfiyyət göstəriciləri yoxlanılmışdır (cədvəl 4). Müəyyən edilmişdir ki, alınan lakın elektrik keçiriciliyi yoxdur.

Cədvəl 4-dən də görüldüyü kimi, katalizatorla emal olunmuş lak benzindən başqa digər məhlul-

lara qarşı dayanıqlıdır və termik üsulla emal olunmuş lakdan daha keyfiyyətlidir. Katalitik emal ilə alınan lakı müxtəlif mühitlərdə izolyasiya məqsədi ilə istifadə etmək mümkündür. Elektrik keçiriciliyi olmadığı üçün hər iki lak elektrik xətlərində izolyator kimi istifadə oluna bilər.

#### Nəticə

Yüngül piroliz qatranının səmərəli emal üsulunun işlənməsi nəticəsində onun tərkibində olan komponentlərin kimyavi tərkibi və miqdarı göstərir ki, tərkibdə daha çox benzol (37.3 %) və toluol (16.5 %) var. İdentifikasiya olunmayan karbohidrogenlərin yüksək miqdarı (13 %) onların tədqiqinə ehtiyacın olduğunu göstərir. Yüngül piroliz qatranının tərkibində olan əsas komponentlərin ayrılması və neft-polimer tərkibli qalan kub qalığının laka emal edilməsi nəticəsində piroliz qatranı dərindən işlənməmişdir. Alınan lakların keyfiyyət göstəricilərinin müqayisəsi göstərir ki, toluol əsaslı alüminium kompleks katalizatoru ilə kub qalığın emal edilməsi lakların dayanıqlığını təmin edir.

#### Ədəbiyyat siyahısı

1. Мнушкин И.А., Егуткин Н.Л. Разработка способа получения этилена пиролизом бензиновой фракции гидрокрекинга // НефтеГазХимия, 2016, № 4, с. 37-40.
2. Садыгов Ф.М., Магеррамова З.Ю., Гаджиев Г.Н., Гасан-заде Г.Г., Мамедова И.Г., Меликова Э.Т. Влияние технологического режима установки термического пиролиза углеводородов на качественный состав тяжёлой смолы // World Science, 2019, № 1(41), с. 29-35.
3. Кодиров О.Ш., Мирзакулов Х.Ч., Бердиев Х.У., Шарипова В.В. Исследование химического состава пироконденсата пиролизного производства // Universum: Технические науки, 2018, № 9, с. 59-64.
4. Kapustenko P.O., Ulyev L.M., Ilchenko M.V., Arsenyeva O.P. Integration Processes of Benzene-toluene-xylene Fractionation, Hydrogenation, Hydrodesulphurization and Hydrothermoprocessing on Installation of Benzene // Chemical Engineering Transactions, 2015, v. 45, pp. 235-240.
5. Бондалетов В.Г. Комплексная переработка жидких продуктов пиролизных производств этилена и пропилена: дисс. на соиск. уч. степ. д-ра техн. наук. – Томск: Национальный исследовательский томский политехнический университет, 2014, 376 с.
6. Gadetskiy A. Палладиевые катализаторы на установках пиролиза для очистки этилена, пропилена, БТК фракции // Engineering and Consulting, 2016, 18 p. <https://makston-engineering.ru/>
7. Цуканов М.Н. Пути применения вторичных продуктов пиролиза // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. 2021, 4(85). URL:<https://7universum.com/ru/tech/archive/item/11609> (дата обращения: 04.07.2022).
8. Садыгов Ф.М., Магеррамова З.Ю., Гусейнов И.А., Гаджиев Г.Г., Джахандалов Ш.Д., Мамедова И.Г. Получение высококиштного бензола переработкой легкой смолы производства ЭП-300 // Neft kimyasi üzgə IX Bakı Beynəlxalq Yusif Məmmədaliyev konfransı. Bakı, 2016, s. 144.
9. İbragimov H.C., İsmailov E.H., Gasimova K.M., Yusifov Yu.H., İbragimova Z.M., Kolchikova I.V. Bimetallic aluminum complexes modified with chloride ions of Mn (II), Fe (III), and Ni (II) for pirocondensate oligomerization // International Research Journal of Pure and Applied Chemistry, 2013, v.3, No 4 pp. 428-440.
10. Константинов Е.К., Муллабаев К.А., Чуракова С.К. Разработка методами численного моделирования технологии комплексной переработки жидких продуктов пиролиза // Башкирский химический журнал, 2019, т. 26, № 2, с. 133-138.
11. Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы. – М.: Химия, 1988, 168 с. ISBN 5-7245-0057-4

#### References

1. Mnushkin I.A., Egutin N.L. Razrabotka sposoba polucheniya etilena pirolizom benzinovoy fraktsii gidrokrekinga // NeftGazoKhimiya, 2016, No 4, s. 37-40.
2. Sadygov F.M., Magerramova Z.Yu., Gadzhiev G.N., Gasan-zade G.G., Mamedova I.G., Melikova E.T. Vliyaniye tekhnologicheskogo rezhima ustanovki termicheskogo piroliza uglevodorodov na kachestvenniy sostav tyazhyoloy smoly // World Science, 2019, No 1(41), s. 29-35.
3. Kodirov O.Sh., Mirzakulov Kh.Ch., Berdiyev Kh.U., Sharipova V.V. Issledovanie khimicheskogo sostava pirokondensata piroliznogo proizvodstva // Universum: Tekhnicheskie nauki, 2018, No 9, s. 59-64.
4. Kapustenko P.O., Ulyev L.M., Ilchenko M.V., Arsenyeva O.P. Integration Processes of Benzene-toluene-xylene Fractionation, Hydrogenation, Hydrodesulphurization and Hydrothermoprocessing on Installation of Benzene // Chemical Engineering Transactions, 2015, v. 45, pp. 235-240.
5. Bondaletov V.G. Kompleksnaya pererabotka zhidkikh produktov piroliznykh proizvodstv etilena i propilena: diss. na soisk. uch. step. d-ra tekhn. nauk. – Tomsk: Natsional'niy issledovatel'skiy Tomskiy politekhnicheskii universitet, 2014, 376 s.
6. Gadetskiy A. Palladiyevye katalizatory na ustanovkakh piroliza dlya ochistki etilena, propilena, BTK fraktsii // Engineering and Consulting, 2016, 18 p. <https://makston-engineering.ru/>
7. Tsukanov M.N. Puti primeneniya vtorichnykh produktov piroliza // Universum: tekhnicheskie nauki: elektron. nauchn. zhurn., 2021, 4(85). URL:<https://7universum.com/ru/tech/archive/item/11609> (data obrashcheniya: 04.07.2022).
8. Sadygov F.M., Magerramova Z.Yu., Guseynov I.A., Gadzhiev G.G., Dzhanxandarov Sh.D., Mamedova I.G. Poluchenie vysokochistnogo benzola pererabotkoy legkoy smoly proizvodstva EP-300 // Neft kimyasi uzre IX Bakı Beynəlxalq Yusif Məmmədaliyev konfransı. Bakı, 2016, s. 144.
9. İbragimov H.C., İsmailov E.H., Gasimova K.M., Yusifov Yu.H., İbragimova Z.M., Kolchikova I.V. Bimetallic aluminum complexes modified with chloride ions of Mn (II), Fe (III), and Ni (II) for pirocondensate oligomerization // International Research Journal of Pure and Applied Chemistry, 2013, vol. 3, No 4, pp. 428-440.
10. Konstantinov E.K., Mullabayev K.A., Churakova S.K. Razrabotka metodami chislennogo modelirovaniya tekhnologii kompleksnoy pererabotki zhidkikh produktov piroliza // Bashkirskiy khimicheskii zhurnal, 2019, t. 26, No 2, s. 133-138.
11. Dumskiy Yu.V. Neftopolimernye smoly. – M.: Khimiya, 1988, 168 s. ISBN 5-7245-0057-4.