

**ВЛИЯНИЕ ГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА НА СОСТАВ И СВОЙСТВА
НЕФТЕПОЛИМЕРНОЙ СМОЛЫ**

Тяжелая смола пиролиза (ТСП), являясь попутным продуктом производства низших олефинов методом пиролиза углеводородов, представляет собой ценный сырьевой ресурс. Выход смолы может составлять от долей процента в случае пиролиза газов, до 25 % в случае переработки тяжелых газойлей. В связи с тенденцией утяжеления сырья пиролиза и ростом спроса на этилен и пропилен в мире следует ожидать увеличения объемов выработки ТСП.

Из ТСП методом термической полимеризации можно синтезировать темную нефтеполимерную смолу (НПС), которая находит применение в качестве мягчителя и повысителя клейкости эластомерных композиций [1]. Однако некоторые характеристики такой НПС, в первую очередь цвет, не позволяют использовать ее в производстве лакокрасочных материалов, клеев и адгезивов. Для этих целей используют светлую НПС, получаемую из дефицитной фракции С₅ пироконденсата. Для расширения сырьевой базы производства светлой нефтеполимерной смолы предлагается гидрировать смолы, получаемые из фракции С₉, тяжелой смолы пиролиза и каменноугольной смолы [2]. Поэтому представляло интерес изучить влияние гидрокаталитической обработки ТСП на состав и свойства нефтеполимерной смолы, выделяемой из нее.

В качестве объекта исследования выступала тяжелая смола пиролиза завода «Полимир» ОАО «Нафтан» (продукт пиролизный тяжелый согласно ТУ 300042199.122-2019). Учитывая, что ТСП содержит большое количество непредельных соединений, которые могут вступать в химические реакции при нагревании, для снижения влияния термических превращений на результаты гидроконверсии тяжелой смолы пиролиза ее предварительно подвергали термической обработке в автоклаве с мешалкой при температуре 320°C в течение 5 ч. При этом непредельные соединения пиролизной смолы вступали в реакции олигомеризации с образованием высокомолекулярных соединений (НПС). Затем к реакционной смеси добавляли маслорастворимый прекурсор дисульфида молибдена (N-тетраалкиламмония тетрадиолибдат) в количестве 0,1 мас. % в расчете на молибден и заполняли свободный объем автоклава водородом под давлением 5 МПа. Гидрокаталитическую обработку ТСП осуществляли при температуре 320°C в течение 5 ч.

После охлаждения и выгрузки реакционной смеси от нее отгоняли при пониженном давлении дистиллятную фракцию, выкипающую до 340°C, а в кубе получали целевой продукт – НПС.

Из материальных балансов разгонок реакционных смесей до и после гидрокаталитической обработки (табл. 1) можно видеть, что после гидроконверсии ТСП на 3 мас. % увеличился выход дистиллятной фракции при одновременном снижении выхода кубового остатка.

Таблица 1 – Материальные балансы разгонок реакционных смесей до и после гидрокаталитической обработки

Показатель	Значение	
	до обработки	после обработки
Выход дистиллятной фракции, мас. %	40,7	43,7
Выход НПС при перегонке, мас. %	58,0	55,0
Потери, мас. %	1,3	1,3

Для НПС, выделенных из реакционных смесей до и после гидрокаталитической обработки ТСП, определяли температуру размягчения, йодное число, среднюю молекулярную массу криоскопическим методом, а также групповой состав (табл. 2) селективной экстракцией органическими растворителями: мальтены, растворимые в гексане (γ -фракция); асфальтены, нерастворимые в гексане, но растворимые в горячем бензоле (β -фракция); карбены и карбоиды, нерастворимые в горячем бензоле (α -фракция).

Таблица 2 – Характеристика НПС до и после гидрокаталитической обработки

Показатель	Значение	
	до обработки	после обработки
Температура размягчения, °С	82	75
Йодное число, г I ₂ /100 г	17,9	11,3
Средняя молекулярная масса	453	391
Групповой состав, мас. %:		
– γ -фракция	54,9	81,0
– β -фракция	44,3	18,3
– α -фракция	0,1	0,3
– потери	0,7	0,4

При гидрокаталитической обработке тяжелой смолы пиролиза снижаются молекулярная масса и температура размягчения НПС, что на фоне уменьшения ее выхода свидетельствует о протекании реакций гидрокрекинга. Одновременно уменьшается йодное число смолы и увеличивается содержание в ней γ -фракции при значительном снижении содержания β -фракции, что указывает на интенсивное протекание реакций гидрирования с насыщением олефинов, аренов и раскрытием

циклов. При этом вторичные процессы конденсации развиты слабо, т. к. образование α -фракций незначительно.

Для отделения катализатора от НПС последнюю после гидрирования растворяли в бензоле и отфильтровали на воронке Бюхнера с помощью мембранного фильтра Rogafil TE, 0,20 мкм. Также после выгрузки реакционной смеси из автоклава обмывали его стенки бензолом и полученные смывы частиц катализатора фильтровали. Изучение микроструктуры и химического состава отфильтрованных частиц катализатора проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа S-4800 (Hitachi, Япония) с системой химического анализа EDX Quantax-200 (Bruker, Германия). Установлено, что при разложении прекурсора образуется ультрадисперсный катализатор с размерами частиц менее 200 нм. Частичное осаждение катализатора на стенках автоклава, вероятно, связано с высокой дозировкой прекурсора катализатора в реакционную смесь.

Данные по элементному составу катализатора, собранного со стенок автоклава и выделенного из НПС показали, что мольное отношение $Mo : S = 1 : 1,93$. Это подтверждает, что активная форма катализатора представлена преимущественно дисульфидом молибдена. В составе катализатора, смытого со стенок автоклава, наблюдалось высокое содержание железа (18 мас. %), что может быть связано с протеканием сероводородной коррозии в процессе гидрирования. В составе катализатора, выделенного из НПС, отмечено высокое содержание углерода (27 мас. %), связанное, вероятно, с образованием карбенов и карбидов в процессе гидроконверсии.

Таким образом, гидрирование тяжелой смолы пиролиза в присутствии дисульфида молибдена приводит к снижению содержания непредельных углеводородов в нефтеполимерной смоле и существенному изменению ее группового состава. Насыщение двойных связей и ароматических колец молекул НПС будет способствовать уменьшению показателя окраски, снижению токсичности, повышению термической и термоокислительной стабильности смолы. Наряду с реакциями гидрирования олефинов и аренов протекают побочные реакции гидрокрекинга, приводящие к уменьшению выхода и температуры размягчения целевого продукта.

Работа выполнялась в рамках задания 4.3 «Разработка технологии комплексной каталитической переработки лесо- и нефтехимического сырья» подпрограммы «Создание новых наукоемких отечественных материалов различного функционального назначения на основе лесохимического и растительного сырья» ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» Республики Беларусь на 2021–2025 годы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Оптимизация условий термической полимеризации тяжелой пиролизной смолы с целью получения нефтеполимерных смол - мягчителей резиновых смесей / А.И. Юсевич, К.И. Трусов, Е.М. Осипенок, Д.В. Куземкин // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2020. – № 2(235). – С. 56-61.

2. Процесс гидрирования для получения светлых нефтеполимерных смол – компонентов адгезивов и клеев-расплавов (Обзор) / С. В. Антонов, Н.Н. Петрухина, О.А. Пахманова, А.Л. Максимов // Нефтехимия. – 2017. – Т. 57. – № 6. – С. 605-623. – DOI 10.7868/S0028242117060028.

УДК 665.658.2 : 547.652.1

Трусов К.И., Осипенок Е.М., Юсевич А.И., Войтов И.В.
(Белорусский государственный технологический университет)

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА НАФТАЛИНА ПУТЕМ ГИДРОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА

При производстве олефинов на установках пиролиза образуются жидкие побочные продукты, характеризующиеся высоким содержанием ароматических углеводородов. В частности, тяжелая смола пиролиза (ТСП), выкипающая выше 200°C, содержит в своем составе до 30 мас. % нафталина и его гомологов и может служить промышленным источником этих веществ.

Нафталин, выделенный из ТСП методом кристаллизации, загрязнен примесями непредельных соединений, что приводит к его осмолению при хранении и является причиной резкого запаха. Для снижения содержания ненасыщенных углеводородов в нафталиновой фракции может применяться процесс гидрирования [1]. Поэтому представляло интерес изучить влияние гидротермической обработки ТСП на выход и качество нафталина.

В качестве объекта исследования выступала тяжелая смола пиролиза завода «Полимир» ОАО «Нафтан» (продукт пиролизный тяжелый согласно ТУ 300042199.122-2019). Термическую обработку ТСП проводили при температуре 320°C в течение 5 ч в автоклаве с мешалкой. Затем реакционную смесь подвергали гидрированию в том же автоклаве. Процесс вели при температуре 320°C и давлении 74 бар в присутствии дисульфида молибдена, синтезированного *in situ* в реакционной среде из