

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., Смoryго О.Л. Использование адсорбционно-каталитического метода для очистки вентвыбросов 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-каталитическим методом// *Литье Украины*, 2017, № 5, с. 12–16.

УДК 665.668.5

**Юсевич А.И., Трусков 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, нефти, газойлей. Так, на заводе «Полимир», входящем в структуру ОАО «Нафтан», 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		Сырье 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	2,8–3,4
	Фракция C ₆ –C ₁₀	1,3	4,4–7,4	12,7–15,5	11,7–12,4
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, тоуола, ксилолов, 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 воспроизводимости 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 омологации 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, оснащенный 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-инденной 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-инденная смола [3]. При этом резиновые смеси, содержавшие 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. бóльшим 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 , °С	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 «Нафтан». 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. Трусков, Ж.С. Шашок, Е.П. Усс, С.А. Перфильева // Труды БГТУ. Сер. 2. Хим. технол., биотехнол., геозкол. – 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. Трусков // Труды БГТУ. Сер. 2. Хим. технол., биотехнол., геозкол. – 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