

А. И. Юсевич, зав. каф. НГП и НХ, канд. хим. наук;
 К. И. Трусков, асп.;
 Е. М. Осипенко, магистрант;
 Д. В. Куземкин, доц., канд. техн. наук
 (БГТУ, г. Минск)

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КОМПОНЕНТОВ ТЯЖЕЛОЙ ПИРОЛИЗНОЙ СМОЛЫ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА НЕФТЕПОЛИМЕРНОЙ СМОЛЫ

Тяжелая смола, побочно образующаяся при высокотемпературном пиролизе нефтяных фракций на этилен-пропиленовых установках, является крупнотоннажным сырьевым ресурсом для производства нефтеполимерных смол, пеков, технического углерода, кокса, а также нафталина и его производных [1]. Выход и качество продуктов, получаемых из тяжелой пиролизной смолы (ТПС), зависят от ее химического состава, который может варьироваться в достаточно широких пределах в зависимости от состава нефтяного сырья, технологического режима и аппаратного оформления процесса пиролиза.

В представляемой работе изучали закономерности изменения состава ТПС завода «Полимир» ОАО «Нафтан» при ее термической обработке с целью получения нефтеполимерной смолы.

Характеристика ТПС представлена в таблице 1. Свойства смолы определяли стандартными методами.

**Таблица 1 – Свойства тяжелой пиролизной смолы
 завода «Полимир» ОАО «Нафтан»**

Наименование показателя	Значение
Плотность при 20 °С, г/см ³	1,045
Вязкость кинематическая при 50 °С, мм ² /с	15,6
Температура перегонки 3 % объема, °С	195
Доля отгона при 340 °С, мас. %	56,5
Массовая доля воды, %	0,12
Массовая доля механических примесей, %	0,0089
Содержание серы, мас. %	0,037
Йодное число, г I ₂ /100 г	58,8

В процессе синтеза нефтеполимерной смолы ТПС выдерживали в реакторе с мешалкой при 260°С в течение 7 ч. С целью изучения реакционной способности отдельных классов углеводородов проводили идентификацию веществ в дистиллятной фракции ≤ 340°С ТПС до и после термообработки с применением метода хромато-масс-спектрометрии на приборе Agilent 7890A/5975С, оснащенный капил-

лярной колонкой HP-5MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), в режиме ионизации электронным ударом 70 eV. Поиск химических соединений осуществляли по базе NIST'11. Найденные вещества были сгруппированы по химической природе (таблица 2).

Таблица 2 – Групповой углеводородный состав фракции ≤ 340°C ТПС завода «Полимир» ОАО «Нафтан» до и после термической обработки

Группы углеводородов	Относительные площади хроматографических пиков, %	
	до термообработки	после термообработки
1. Алкилбензолы	3,14	10,26
2. Алкенилбензолы	11,17	10,16
3. (Би)циклоалк(ди)ены	3,31	0,16
4. Индан	1,40	2,39
5. Инден	3,91	1,19
6. Алкилинданы	1,55	3,05
7. Алкилиндены	10,19	5,66
8. Тетралин, алкилтетралины	0,00	2,38
9. Дигидронафталины	1,89	1,14
10. Нафталин	6,35	10,73
11. Алкилдигидронафталины	3,22	1,82
12. Алкилнафталины	13,51	21,49
13. Бифенил	2,34	3,94
14. Алкенилнафталины	0,98	0,00
15. Алкилбифенилы	4,17	8,38
16. Аценафтен	1,62	1,76
17. Флуорен	3,44	1,70
18. Алкилфлуорены	4,29	2,24
19. Фенантрен, антрацен	1,33	1,20
20. Алкилфенантрены (алкилантрацены)	0,67	0,54
21. Пирен, флуорантен	0,07	0,00
Всего	78,55	90,19

Из всех групп углеводородов, обнаруженных в дистилляте тяжелой пиролизной смолы завода «Полимир», наибольшую реакционную способность в условиях синтеза НПС должны проявлять моноциклические и бициклические алкены и диены, инден и его производные, незамещенные и замещенные дигидронафталины, алкенилбензолы и алкенилнафталины. Поэтому уменьшение их содержания в дистилляте реакционной смеси по сравнению с дистиллятом исходной ТПС ожидаемо и может быть объяснено участием этих соединений в реакциях полимеризации. Однако следует отметить, что алкенилбензолы, представленные гомологами и производными стирола, несмотря на высокую концентрацию в сырье, относительно слабо расходуются, и содержание их в продуктовой фракции остается высоким.

Из таблицы 2 следует, что в дистилляте ТПС в результате ее термической обработки наиболее сильно увеличивается содержание алкилбензолов, нафталина, бифенила и их алкильных производных (преимущественно, метил- и диметилзамещенных), возрастает также концентрация индана и его метильных производных. Очевидно, эти соединения не претерпевают химических превращений в условиях синтеза НПС и увеличение их содержания обусловлено переходом реакционноспособных мономеров в высокомолекулярную фракцию в результате полимеризации.

Интересно отметить появление в термообработанном дистилляте тетралина и алкилтетралинов на фоне снижения концентрации незамещенных и замещенных дигидронафталинов. По-видимому, при нагреве ТПС до 260°C происходит диспропорционирование дигидронафталинов с образованием более стабильных нафталиновых и тетрагидронафталиновых структур. Кроме того, высокое содержание дигидронафталинов в продуктах пиролиза делает возможным протекание реакции изомеризации с образованием циклических полиеновых структур, активных в реакциях полимеризации.

Следует также обратить внимание на снижение содержания в дистилляте три- и тетрациклических аренов: флуорена, фенантрена, антрацена, пирена и их производных. Очевидно, при термообработке ТПС полициклические ароматические углеводороды вступают в реакции конденсации и переходят во фракцию тяжелокипящих смолистых продуктов. Это обстоятельство, по-видимому, будет способствовать повышению санитарной и экологической безопасности продуктов пиролиза при их дальнейшем использовании.

Полученные новые данные о реакционной способности углеводородов различного строения, входящих в состав тяжелой пиролизной смолы, позволят усовершенствовать методы и способы ее переработки и послужат теоретической основой для разрабатываемой технологии комплексной переработки ТПС завода «Полимир» ОАО «Нафтан» в ценные нефтехимические продукты: нефтеполимерные смолы для композиционных материалов, а также нафталин для производства ПАВ и другой химической продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Переработка жидких продуктов пиролиза / А. Д. Беренц, А. Б. Воль-Эпштейн, Т. Н. Мухина, Г. Л. Аврех. – М.: Химия, 1985. – 216 с.