

УДК 665.652.2:665.71

А. И. Юсевич, К. И. Трусов, Е. М. Осипенок, Д. В. Куземкин
Белорусский государственный технологический университет

**ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ТЯЖЕЛОЙ ПИРОЛИЗНОЙ СМОЛЫ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ
НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ – МЯГЧИТЕЛЕЙ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ**

Исследование посвящено поиску оптимальных условий получения нефтеполимерных смол (НПС) из тяжелой пиролизной смолы этилен-пропиленового производства завода «Полимир» ОАО «Нафтан». Синтез НПС проводили методом термической полимеризации непредельных соединений, входящих в состав пиролизной смолы. Оптимизацию условий синтеза осуществляли симплексным методом. Оптимизирующими переменными выступали температура и продолжительность реакции. В качестве критерия оптимальности был выбран выход НПС с температурой размягчения 90°C при контроле йодного числа получаемой смолы. Определены условия синтеза, обеспечивающие максимальный выход НПС требуемого качества, и направления изменения значений влияющих факторов, приводящие к снижению йодного числа.

Ключевые слова: тяжелая пиролизная смола, термическая полимеризация, нефтеполимерная смола, выход, температура размягчения, йодное число, оптимизация.

A. I. Usevich, K. I. Trusau, K. M. Asipionak, D. V. Kuzemkin
Belarusian State Technological University

**OPTIMIZATION OF THERMAL POLYMERIZATION CONDITIONS
OF HEAVY PYROLYSIS RESINS FOR SYNTHESIS PETROLEUM POLYMER
RESIN – PLASTICIZING AGENT OF RUBBER COMPOUNDS**

The study is devoted to the search for optimal conditions for the synthesis of petroleum polymer resin (PPR) from heavy pyrolysis resin. The heavy pyrolysis resin was produced by ethylene-propylene production unit of the of the «Polymir» plant of JSC «Naftan». PPR synthesis is based on the thermal polymerization of unsaturated compounds of the heavy pyrolysis resin. The synthesis conditions were optimized by the simplex method. Optimizing variables were temperature and reaction time. PPR yield having a softening temperature of 90°C was chosen as the optimality criterion under controlling the iodine number of the obtained resin. The synthesis conditions ensuring the maximum PPR of the required quality yield were determined. The direction change of influencing factors values resulting in decrease in iodine number was determined.

Key words: heavy pyrolysis resin, thermal polymerization, petroleum polymer resins, yield, softening temperature, iodine number, optimization.

Введение. В мире к 2025 г. планируется ввод большого числа пиролизных установок [1] с целью увеличения производства олефинов, которые являются основным сырьем для получения широкой гаммы востребованных полимерных материалов [1]. Республика Беларусь также следует мировым тенденциям, и ОАО «Нафтан» в настоящее время работает над реализацией перспективного проекта по увеличению пиролизных мощностей на заводе «Полимир» [2]. Важно отметить, что в процессе пиролиза помимо основных продуктов – этилена и пропилена – образуются также жидкие побочные продукты, которые принято подразделять по температурам кипения на пироконденсат (<200°C) и тяжелую пиролизную смолу (ТПС, >200°C). С утяжелением сырья пиролиза количество жидких продуктов возрастает. Эффективное использование побочных продуктов позволяет существенно повысить рентабельность этилен-пропиленового производства. Так, реализованные в промышленности процессы

переработки пироконденсата заключаются в разделении из него ценных ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов), а также реакционноспособных фракций C₅ и C₉, которые используются для производства светлых нефтеполимерных смол. Более сложной является задача рационального использования ТПС с учетом ее полициклической ароматической природы и достаточно высокого, хотя и меньшего, чем в пироконденсате, содержания реакционноспособных непредельных соединений. Тяжелая пиролизная смола может направляться на производство технического углерода, однако это не позволяет в полной мере использовать ее потенциал как химического сырья. Из ТПС можно выделять нафталиновую, алкилнафталиновую, аценафтеновую, флуореновую и антраценфенантроновую фракции, которые находят применение как исходные вещества для органического синтеза. Однако, с учетом достаточно высокой реакционной способности ТПС, на наш

взгляд, целесообразна ее комбинированная переработка с получением таких продуктов, как нефтеполимерные смолы или пеки, и сопутствующим выделением полиароматических углеводородов из реакционной смеси. Ранее было показано [3, 4], что из ТПС отечественного производства можно получать нефтеполимерные смолы, пригодные для использования в качестве мягчителей эластомерных композиций и не уступающие по свойствам импортной стирол-инденевой смоле. При этом было установлено, что в процессе вулканизации резиновых смесей НПС могут проявлять излишнюю реакционную способность, которая, однако, тем ниже, чем меньше йодное число смолы. Поэтому целью выполненных на данном этапе исследований был поиск оптимальных условий термической обработки ТПС, позволяющих синтезировать НПС с максимальным выходом и минимальным йодным числом.

Основная часть. Объектом исследования служила тяжелая пиролизная смола, получаемая на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан». Свойства смолы представлены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства ТПС

Наименование показателя	Значение	Метод измерения
Плотность при 20°C, г/см ³	1,045	ГОСТ 3900–85
Вязкость кинематическая при 50°C, мм ² /с	15,6	ГОСТ 33–2016
Температура перегонки 3 % объема, °C	195	ГОСТ ISO 3405–2013
Доля отгона при 340°C, мас. %	56,5	ГОСТ ISO 3405–2013
Массовая доля воды, %	0,12	ГОСТ 2477–2014
Массовая доля механических примесей, %	0,008	ГОСТ 6370–83
Содержание серы, мас. %	0,037	ГОСТ 32139–2013
Йодное число (ЙЧ), г I ₂ /100 г	58,8	ГОСТ 2070–82

Синтез НПС осуществляли в реакторе *REXO Engineering* с системой управления *CS 2000*, оборудованном лопастной мешалкой, рубашкой с электронагревателем, обеспечивающей равномерный обогрев по высоте реакционной зоны, петель охлаждения внутри реактора для более точного регулирования температуры. Подробное описание методики синтеза и выделения НПС представлено в литературе [3].

Плотность НПС определяли с помощью измерителя плотности и аналитических весов XS 105 DU согласно ГОСТ 15139–69. Среднечисловую молекулярную массу НПС определяли методом криоскопии в бензоле с использованием дифференциального термометра Бекмана.

Оптимизацию проводили симплексным методом [5]. Синтез НПС осуществляли в воздушной атмосфере. Оптимизируемыми переменными выступали температура (t) и продолжительность (τ) синтеза. В качестве критерия оптимальности был выбран выход НПС с температурой размягчения 90°C по методу кольца и шара.

Матрица исходного симплекса в кодированных переменных представлена в табл. 2.

Таблица 2

Матрица исходного симплекса для планирования начальной серии опытов

Вершина симплекса	X_1 (τ)	X_2 (t)
1	$-k_1$	$-k_2$
2	R_1	$-k_2$
3	0	R_2

Величины, входящие в табл. 2, рассчитывали по следующим формулам:

$$k_i = \sqrt{\frac{1}{2i(i+1)}}; \quad (1)$$

$$R_i = ik_i, \quad (2)$$

где i – номер фактора в матрице планирования; символом «0» обозначены координаты центра плана, то есть базовый уровень.

Переход от кодированных к размерным значениям влияющих факторов производили по формуле

$$x_i = x_{0,i} + \Delta x_i X_i, \quad (3)$$

где X_i , x_i – кодированное и размерное значение i -го фактора соответственно; $x_{0,i}$ – значение i -го фактора на базовом уровне, Δx_i – интервал варьирования по i -му фактору. При планировании эксперимента принимали следующие интервалы варьирования: по времени – 2 ч; по температуре – 10°C.

Как видно из табл. 2, исходный симплекс для двух факторов включает три опыта. В табл. 3 приведены координаты этих опытов в размерных значениях. В начале оптимизации сравнивали между собой результаты опытов начальной серии и находили среди них самый «плохой» с точки зрения выбранного критерия оптимальности. Этот опыт исключали из рассмотрения, а вместо него в состав симплекса вводили новый опыт, координаты которого рассчитывали по формуле

$$x_i = \frac{2}{n} \left(\sum_{j=1}^{n+1} x_{ji} - x_i^* \right) - x_i^*, \quad (4)$$

где n – число факторов в матрице планирования; j – номер опыта; i – номер фактора; x_i – значение i -го фактора в самом «неудачном» опыте предыдущего симплекса.

Далее сравнивали между собой результаты опытов в вершинах нового симплекса, отбрасывали самый «неудачный» из них и добавляли новый опыт. Описанная процедура повторялась в течение всего процесса оптимизации. О достижении экстремума критерия оптимальности судили по тому, что на очередном шаге рассчитанные координаты нового опыта вернули нас в предыдущую точку факторного пространства.

План и результаты эксперимента приведены в табл. 3. В каждом опыте после термической обработки ТПС получали реакционную смесь, которую делили на несколько частей и перегоняли их при разных температурах, варьируя тем самым температуру размягчения ($t_{\text{разм}}$) НПС, остающуюся в кубе. На рис. 1 приведены зависимости выхода НПС от температуры размягчения для разных условий синтеза.

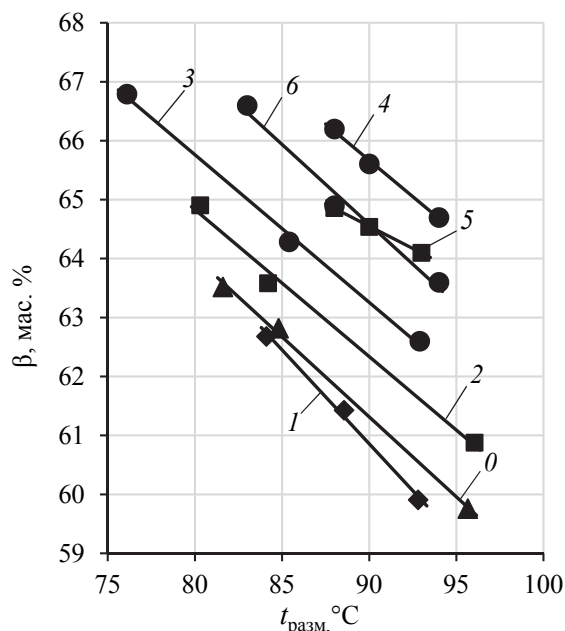


Рис. 1. Зависимости выхода НПС (β) от температуры размягчения ($t_{\text{разм}}$): номера прямых совпадают с номерами опытов в табл. 3

Как видно из рис. 1, выход НПС обратно пропорционален ее температуре размягчения, причем характер зависимости практически не меняется от опыта к опыту. Для изучения влияния условий синтеза на выход НПС полученные зависимости были аппроксимированы прямыми линиями с высокими коэффициентами детерминации (табл. 4) и по полученным уравнениям рассчитаны выходы НПС с $t_{\text{разм}} = 90^\circ\text{C}$, принятые в качестве значений целевой функции.

Из данных, представленных в табл. 3, следует, что в процессе оптимизации максимум выхода НПС с $t_{\text{разм}} = 90^\circ\text{C}$ был достигнут при температуре 260°C и времени реакции 7 ч. При увеличении температуры синтеза до 270°C выход НПС уменьшился. Однако при этой температуре увеличение времени реакции с 6 до 8 ч не привело к дальнейшему снижению выхода НПС.

Вероятно, причиной уменьшения выхода НПС при ужесточении температуры в исследованном диапазоне являются не столько вторичные процессы термодеструкции олигомерных молекул смолы, сколько первичное образование их с меньшей молекулярной массой в результате того, что с повышением температуры увеличивается число свободных радикалов и, соответственно, количество одновременно растущих полимерных цепей. Подтверждением этому может служить постоянно снижающееся с увеличением температуры и продолжительности реакции йодное число реакционной смеси.

Образцы НПС с максимальной температурой размягчения ($t_{\text{разм, макс}}$) были получены при наибольшей температуре перегонки реакционных смесей (340°C). Данные об их выходе и йодном числе также приведены в табл. 3. Показано, что зависимость выхода НПС от условий синтеза в целом повторяет описанную выше зависимость для смолы с $t_{\text{разм}} = 90^\circ\text{C}$, и максимум выхода наблюдается в области тех же оптимальных значений температуры и времени. Отличительной особенностью является то, что в опыте 6 выход НПС оказался несколько меньше, чем в опыте 5.

Таблица 3

Матрица эксперимента по оптимизации условий синтеза НПС

№ опыта	Условия синтеза		Выход НПС, мас. %		ЙЧ, г I ₂ /100 г	
	τ , ч	t , $^\circ\text{C}$	$t_{\text{разм, макс}}$	$t_{\text{разм}} = 90^\circ\text{C}$	НПС	реакц. см.
Базовый уровень						
0	5	250	59,8	61,3	41,6	39,5
Опыты исходного симплекса						
1	4	250	59,9	60,9	42,2	41,4
2	6	250	60,9	62,3	41,2	38,1
3	5	260	62,6	63,3	41,1	37,7
Движение к оптимуму						
4	7	260	64,7	65,7	39,9	34,9
5	6	270	64,1	64,5	39,2	33,4
6	8	270	63,6	64,6	37,7	31,3

При этом, однако, йодное число смолы в опыте 6 также меньше, а температура размягчения больше (см. рис. 1). Вероятно, при достаточно продолжительном времени реакции при температуре 270°C процессы деструкции все же начинают конкурировать с реакциями синтеза.

Таблица 4
**Параметры уравнения $\beta = A \cdot t_{\text{разм}} + B$,
 аппроксимирующие зависимости,
 представленные на рис. 1**

№ опыта	A, %/°C	B, %	R ²
0	-0,2714	85,74	0,998
1	-0,3185	89,52	0,995
2	-0,2494	84,78	0,992
3	-0,2504	85,80	0,998
4	-0,2468	87,88	0,995
5	-0,1516	78,19	0,999
6	-0,2709	88,96	0,983

На гистограмме, приведенной на рис. 2, сопоставлены средние молекулярные массы образцов НПС с максимальной $t_{\text{разм}}$, полученных в разных условиях синтеза.

Как следует из представленных данных, молекулярная масса смолы возрастает при увеличении температуры синтеза от 250 до 260°C и с ростом продолжительности реакции в этом диапазоне температур. При переходе от 260 к 270°C молекулярная масса резко падает и далее при этой температуре немного снижается с увеличением времени реакции. Описанные закономерности хорошо согласуются с закономерностями изменения выхода НПС и подтверждают сделанные выше предположения о характере протекающих превращений.

Были измерены также плотности НПС. Их значения представлены на рис. 3 в зависимости от температуры размягчения смол.

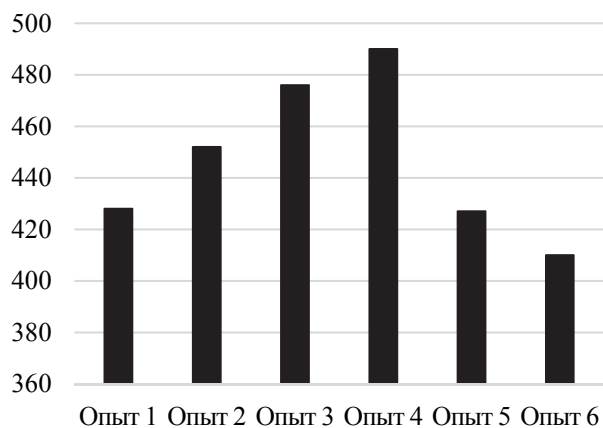


Рис. 2. Средние молекулярные массы образцов НПС с $t_{\text{разм, макс}}$, полученных в опытах из табл. 3

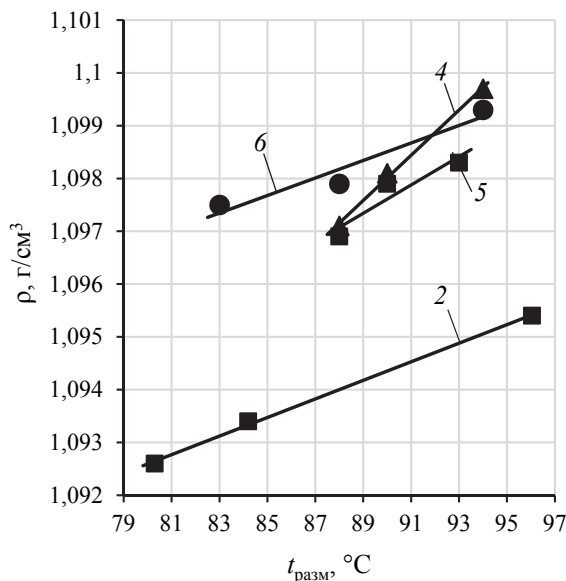


Рис. 3. Зависимости плотности (ρ) НПС от температуры размягчения ($t_{\text{разм}}$): номера прямых совпадают с номерами опытов в табл. 3

Глядя на приведенные графики, можно заметить, что плотность смол увеличивается с ростом температуры размягчения, однако изменения происходят лишь в третьем знаке после запятой. Поэтому можно утверждать, что варьирование доли отгона низкомолекулярных фракций от реакционной смеси с целью получения нужной температуры размягчения НПС не приводит к существенному изменению плотности смол. На рис. 3 также показано, что плотности НПС, синтезированных при 260 и 270°C, практически одинаковы, тогда как смолы, полученные при 250°C, имеют заметно более низкую плотность.

Следует отметить, что между йодными числами НПС и реакционных смесей, из которых они выделены, существует симбатная зависимость (рис. 4), однако НПС имеют более высокие йодные числа. Очевидно, что низкомолекулярные непредельные соединения полимеризуются в процессе термообработки ТПС, и это приводит к снижению ЙЧ легкокипящих фракций, разбавляющих НПС. Этот процесс, по-видимому, протекает в первую очередь и обуславливает снижение ЙЧ реакционной смеси в целом при низких температурах и на начальных этапах синтеза.

В то же время высокомолекулярные непредельные соединения, изначально присутствовавшие в ТПС, а также образующиеся в результате полимеризации низкомолекулярных диенов, гораздо менее реакционноспособны, поэтому ЙЧ НПС снижается медленно. Эта стадия термических превращений ТПС соответствует практически линейному участку кривой на рис. 4 и сопровождается увеличением выхода НПС.

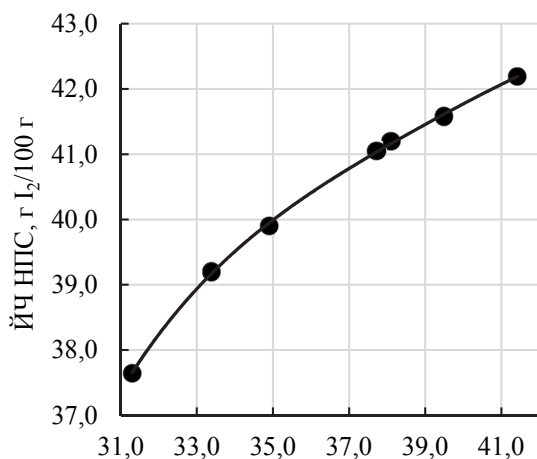


Рис. 4. Зависимость йодного числа НПС от йодного числа реакционной смеси

При более глубоком развитии процесса йодное число реакционной смеси продолжает снижаться преимущественно за счет превращений

непредельных связей олигомеров, что соответствует нелинейному участку зависимости на рис. 4 (ЙЧ реакционной смеси ниже 35 г I₂/100 г). При этом выход НПС может и не увеличиваться в связи с тем, что во фракцию смолы практически перестают поступать вещества из легкокипящей фракции, так как все реакционноспособные мономеры уже прореагировали.

Заключение. Таким образом, для достижения максимального выхода НПС рекомендуется проводить термическую полимеризацию тяжелой смолы пиролиза завода «Полимир» ОАО «Нафтан» при температуре 260°C в течение 7 ч. Если необходимо получить НПС с минимальным йодным числом, то синтез следует проводить при температуре 270°C и продолжительности не менее 8 ч.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Химические технологии и материалы», задание 1.51 «Получение ценных нефтехимических продуктов из тяжелой смолы пиролиза».

Список литературы

1. Андрианов В. Перспективы нефтехимии. Планы и возможности // Нефтегазовая вертикаль. 2017. № 12. С. 28–35. URL: <http://www.ngv.ru/magazines/article/perspektivy-neftekhimii-plan-y-i-vozmozhnosti/> (дата обращения: 12.04.2020).
2. Перспективы развития // Официальный сайт завода «Полимир» ОАО «Нафтан». URL: <http://www.polymir.by/prospect> (дата обращения: 12.04.2020).
3. Получение нефтеполимерной смолы с заданными свойствами из тяжелой смолы пиролиза / А. И. Юсевич [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2018. № 1 (205). С. 147–153.
4. Исследование влияния нефтеполимерных смол на свойства ненаполненных эластомерных композиций / Ж. С. Шашок [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2018. № 1 (205). С. 92–98.
5. Саутин С. Н. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. Л.: Химия, 1975. 48 с.

References

1. Andrianov V. Prospects for petrochemicals. Plans and possibility. *Neftegazovaya vertikal'* [Oil and gas vertical], 2017, issue 12, pp. 28–35 (In Russian). Available at: <http://www.ngv.ru/magazines/article/perspektivy-neftekhimii-plan-y-i-vozmozhnosti/> (accessed 12.04.2020).
2. *Perspektivy razvitiya* [Development prospects]. Available at: <http://www.polymir.by/prospect> (accessed 12.04.2020).
3. Usevich A. I., Trusau K. I., Shashok Z. S., Uss E. P., Perfil'yeva S. A. Production of petroleum polymer resin with desired properties from heavy pyrolysis resin. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 2, Chemical Technologies, Biotechnology, Geoecology, 2018, issue 1 (205), pp. 147–153 (In Russian).
4. Shashok Z. S., Uss E. P., Perfil'yeva S. A., Usevich A. I., Trusau K. I., Research of influence of oil-polymer resins on properties of unfilled elastomer compositions. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 2, Chemical Technologies, Biotechnology, Geoecology, 2018, issue 1 (205), pp. 92–98 (In Russian).
5. Sautin S. N. *Planirovaniye eksperimenta v khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Planning an experiment in chemistry and chemical technology]. Leningrad, Khimiya Publ., 1975. 48 p.

Информация об авторах

Юсевич Андрей Иосифович – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: usevich@mail.ru

Трусков Кирилл Игоревич – аспирант кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: trusov2269@gmail.com

Осипенок Екатерина Михайловна – магистрант кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ekaterinaosipenok@gmail.com

Куземкин Дмитрий Владимирович – кандидат технических наук, доцент кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kuziomkin@mail.ru

Information about the authors

Usevich Andrew Iosifovich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Head of the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: usevich@mail.ru

Trusau Kiryl Igorevich – PhD student, the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: trusov2269@gmail.com

Asipionak Katsiaryna Mihajlovna – Master's degree student, the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ekaterinaosipenok@gmail.com

Kuzemkin Dmitriy Vladimirovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kuziomkin@mail.ru

Поступила 14.04.2020