

Секция I
ПЕРСПЕКТИВЫ, СТРАТЕГИЯ РАЗВИТИЯ
И НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКИХ
И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

УДК 678.4.049

Гайле А.А., Клементьев В.Н., Воробьёва А.Р.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

**ПОЛУЧЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ
ПЛАСТИФИКАТОРОВ ДЛЯ ШИННОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ОЧИСТКОЙ ТЯ-
ЖЁЛОГО АРОМАТИЧЕСКОГО СЫРЬЯ
ОТ КАНЦЕРОГЕННЫХ ПОЛИЦИКЛОАРЕНОВ**

Необходимость очистки ароматических масел-мягчителей, применяющихся в шинной промышленности, обусловлена тем, что при движении автомобилей истертые в мелкую пыль продукты износа шин попадают в окружающую среду и в лёгкие людей. При повышенном содержании канцерогенных полициклоаренов в маслах-мягчителях повышается риск заболеваемости раком лёгких. В соответствии с экологическими требованиями Евросоюза, вступившими в силу с 2010 г., введены жесткие ограничения по допустимому содержанию канцерогенных углеводородов в пластификаторах для шинной промышленности (таблица 1).

Таблица 1 – Современные экологические требования к пластификаторам каучука и резины

Наименование показателя	Метод определения	Значение
Содержание экстракта ПАУ, % мас., не более	IP 346	3.0
Содержание бензо(а)пирена, мг/кг (ppm), не более	EN 16143/2013	1
Содержание суммы 8 канцерогенных ПАУ: бензо(а)пирен, бензо(а)антрацен, хризен, бензо(б)флуорантен, бензо(j)флуорантен, бензо(k)флуорантен, бензо(е)пирен, дibenzo(a,h)антрацен, мг/кг (ppm), не более	EN 16143/2013	10

На заводе холдинга «Оргхим» в Нижегородской области для экстракционной очистки тяжёлого ароматического сырья от канцерогенных углеводородов используется диметилсульфоксид (ДМСО). Недостатки этого экстрагента – низкая термическая стабильность (температура начала разложения 140°C), осложняющая его регенерацию ректификацией, невысокая растворяющая способность и, как следствие, повышенное массовое отношение к сырью (2–4:1). В качестве селективных растворителей для этой цели предложены также пропиленкарбонат, N-метилпирролидон (N-МП) с 2 % мас. воды, растворы ацетанилида в диметилформамиде или диметилсульфоксиде, фурфурол, фенол [1,2]. Однако пропиленкарбонат еще менее стабилен, чем диметилсульфоксид, ацетанилид имеет очень высокие температуры плавления и кипения (114.3 и 304°C соответственно), что осложнит его применение и регенерацию; фурфурол имеет низкую термоокислительную стабильность, фенол проявляет низкую селективность по отношению к полициклоаренам и высокотоксичен. Более эффективен N-метилпирролидон, однако добавление к нему всего 2% мас. воды недостаточно для обеспечения высокого выхода очищенного масла-мягчителя. Повышение же содержания воды в N-метилпирролидоне приводит к образованию янтарной кислоты, вызывающей коррозию оборудования.

Нами в качестве экстрагента для получения экологически чистых пластификаторов предложено использовать смеси N-метилпирролидона с 10–20 % мас. этиленгликоля (ЭГ) или 1,2-пропиленгликоля [3].

В таблице 2 приведены результаты экстракционной очистки смеси тяжелого вакуумного газойля (ТВГ) и экстракта деасфальтизата, взятых в массовом отношении 1:1, противоточной четырехступенчатой экстракцией диметилсульфоксидом и предложенным смешанным экстрагентом при 45 °C. Для снижения вязкости системы и увеличения выхода рафината во всех опытах использовали прямогонную бензиновую фракцию 64–150 °C при массовом соотношении к сырью 0.4:1.

Как следует из представленных результатов, использование предложенного смешанного экстрагента N-метилпирролидон–этиленгликоль состава 90/10 % мас. позволяет добиваться более высокой степени извлечения канцерогенных полиароматических углеводородов (ПАУ) при меньшем соотношении к сырью по сравнению с диметилсульфоксидом – 0.7:1 и 1:1 (мас.) соответственно. О более эффективном удалении ПАУ при экстракции смесью N-метилпирролидон–этиленгликоль свидетельствуют и меньшие показатели преломления, плотности полученных рафинатов.

Аналогичные результаты, свидетельствующие о большей эффективности предложенного смешанного экстрагента N-метилпирролидон–этиленгликоль при меньшем соотношении по сравнению с диметилсульфоксидом, получены при экстракционной очистке сырья, использующегося на заводе холдинга «Оргхим» – смеси нафтенового вакуумного газойля и остаточного экстракта (таблица 3).

Компоненты смешанного экстрагента имеют более высокую термическую стабильность (для основного растворителя – N-метилпирролидона начало разложения составляет 320 °C), что позволяет упростить их регенерацию ректификацией вместо каскада вакуумных испарителей при регенерации диметилсульфоксида.

Таблица 2 – Характеристика рафинатов, полученных четырехступенчатой противоточной экстракцией смеси ТВГ и экстракта деасфальтизата диметилсульфоксидом и смесью N-МП-этиленгликоль в присутствии бензиновой фракции

Наименование показателей	Сырьё	ДМСО (1:1)	N-МП+ЭГ (90/10 % мас.)		
			0.5:1	0.7:1	1:1
Выход рафината, % мас.	100	88.0	91.8	85.7	75.6
Показатель преломления, n_D^{50}	1.5350	1.5305	1.5290	1.5265	1.5175
Плотность при 60 °C, кг/м ³	922.6	919.7	914.1	909.5	903.4
Кинематическая вязкость, мм ² /с:					
при 50 °C	163.2	161	144	140	138
при 80 °C	30.3	31.6	29.4	32.4	27.1
Содержание серы, % мас.	4.193	4.06	3.83	3.51	3.00
Содержание экстракта ПЦА, % мас.	7.5	4.1	4.4	4.0	1.5
Степень извлечения ПЦА, % мас.	–	51.9	46.2	54.3	84.9
Сумма 8 канцерогенных углеводородов, мг/кг	37.9	3.6	7.0	1.84	0.7
в том числе:					
Бензо(а)пирен	3.0	0.2	0.5	0.16	<0.1
Бензо(е)пирен	14.8	1.2	2.7	0.56	0.2
Бензо(а)антрацен	2.8	0.2	0.6	0.19	<0.1
Хризен	8.7	0.7	1.6	0.28	0.2
Бензо(b)флуорантен+Бензо(j) флуорантен	5.5	0.4	0.8	0.31	0.1
Бензо(k) флуорантен	0.7	0.1	0.1	<0.1	<0.1
Дибензо(a,h)антрацен	2.4	0.8	0.7	0.36	0.2
Степень извлечения 8 канцерогенных ПАУ, % мас.	–	91.6	83.0	95.8	98.6

Таблица 3 – Содержание канцерогенных полиароматических углеводородов в сырье и рафинатах четырёхступенчатой противоточной экстракции, мг/кг

Наименование показателя	Сырьё	Рафинат при экстракции		
		ДМСО (1:1)	N-МП – ЭГ (90:10 % мас.)	
			0.97:1	0.68:1
Сумма 8 канцерогенных углеводородов, мг/кг в том числе:				
Бензо(а)пирен	2.9	0.26	0.06	0.15
Бензо(а)антрацен	1.0	0.54	0.17	0.29
Хризен	12.0	0.51	0.18	0.55
Бензо(б)флуорантен	4.4	0.46	0.14	0.36
Бензо(j) флуорантен	1.6	<0.1	<0.1	0.10
Бензо(k) флуорантен	1.2	0.19	<0.1	0.06
Бензо(е)пирен	9.5	0.79	0.16	0.56
Дибензо(а,х)антрацен	1.5	0.14	0.03	0.07

Литература

1. Бенабиди Б., Гайле А.А., Кузичкин Н.В. Получение экологически безопасных масел-мягчителей каучука и резины // Изв. СПбГТИ(ТУ). – 2015. – №30(56). – С. 42-48.
2. Заглядова С.В., Антонов С.А., Маслов И.А. и др. Технологии производства экологически безопасных масел пластификаторов // Нефтехимия. – 2017. – № 6. – С. 726 – 736.
3. Гайле А.А., Флисюк О.М., Рахматов М.А., Колесов В.В., Деконов Р.С., Клементьев В.Н. Способ получения пластификатора: Пат. РФ 2709514; заявл. 26.10.2019., опубл. 18.12.2019.

УДК 544.3:54.057

Гюльмалиев А.М.

(Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН)

Кондратьев А.Г., Жагфаров Ф.Г.

(РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина)

ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИИ СИНТЕЗА 1,3-БУТАДИЕНА ИЗ ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА

В последнее время особое внимание нефтехимиков удалено получению ценных химических продуктов на основе диметилового эфира (ДМЭ), который является одним из основных продуктов процесса