

Изучение кинетики термической полимеризации тяжелой пиролизной смолы
(Study of the kinetics of thermal polymerization of heavy pyrolysis resin)
Цалко Виктория Валерьевна¹, Павлюк Карина Игоревна²,
Осипенок Екатерина Михайловна³
^{1,2}Студент, ³Магистрант
Белорусский государственный технологический университет
Научный руководитель: к.х.н., заведующий кафедрой нефтегазопереработки и
нефтехимии Юсевич А.И.

АННОТАЦИЯ

Изучали зависимость йодного числа от времени при термообработке тяжёлой пиролизной смолы – побочного продукта этилен-пропиленового производства завода «Полимир» ОАО «Нафтан». Рассчитывали изменение концентрации двойных связей в результате термообработки и определяли кинетические параметры процесса расходования непредельных соединений при разных температурах. По полученной температурной зависимости кинетических параметров установили эффективную энергию активации реакции термической полимеризации тяжелой пиролизной смолы.

ABSTRACT

The article studied the dependence of the iodine number on time during the heat treatment of heavy pyrolysis resin, a by-product of ethylene-propylene production of the Polymir plant JSC «Naftan». The change in the concentration of double bonds as a result of heat treatment was calculated and the kinetic parameters of the process of expenditure of unsaturated compounds at different temperatures were determined. From the obtained temperature dependence of the kinetic parameters, the effective activation energy of the reaction of thermal polymerization of heavy pyrolysis resin was established.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Пиролиз углеводородов, побочные продукты, тяжелая смола, йодное число, непредельные соединения, полимеризация, константа скорости, энергия активации, нефтеполимерная смола.

KEYWORDS

Hydrocarbon pyrolysis, by-products, heavy resin, iodine number, unsaturated compounds, polymerization, rate constant, activation energy, petroleum polymer resin.

Пиролиз – один из основных процессов нефтегазохимии, в результате него образуются востребованные мономеры – этилен и пропилен, а также большое количество побочных жидких продуктов пиролиза. Получение нефтеполимерных смол (НПС) – перспективное направление в переработке жидких продуктов пиролиза и наиболее рациональный способ применения пиролизных фракций, при котором возможна глубокая комплексная переработка углеводородного сырья, снижающая стоимость этилена, по крайней мере, на 20%. [1]

Целью данной работы является определение эффективных кинетических параметров процесса термической полимеризации тяжелой смолы пиролиза (ТПС) в ходе синтеза НПС на основе анализа изменения йодного числа (ЙЧ) реакционной смеси.

Объект исследования – тяжелая пиролизная смола установок ЭП-60-½ завода «Полимир» ОАО «Нафтан».

В данной работе синтез НПС осуществлялся методом термической полимеризации в реакторе объемом 1 л, оснащенный лопастной мешалкой, при двух температурах: 250°C и 270°C. Для изучения кинетики реакции термической полимеризации ТПС в ходе синтеза отбирали пробы реакционной смеси каждый час и определяли их ЙЧ.

Полученные в ходе экспериментов данные о йодных числах позволили рассчитать концентрации двойных связей в ТПС и на их основании определить характер зависимости обратных концентраций двойных связей от времени реакции. Линейный характер зависимости $1/C = f(\tau)$ подтверждает применимость кинетической модели для процесса термической полимеризации ТПС на основе бимолекулярных реакций (предложена в работе [2]).

Экспериментальные данные были аппроксимированы уравнением скорости второго порядка в интегральной форме, что позволило определить эффективные кинетические параметры реакций полимеризации (табл. 1).

Таблица 1 – Параметры кинетического уравнения

Температура реакции, °С	C_0 , ммоль/г	k , г/(ммоль·ч)
250	2,3	0,040
270		0,053

По полученным значениям константы скорости при разных температурах рассчитали параметры уравнения Аррениуса: энергию активации и предэкспоненциальный множитель. Экспериментальное значение энергии активации термической полимеризации ($E_A=34,19$ кДж/моль) соотносится с теоретическим (20–35 кДж/моль [3]).

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы. Термическая полимеризация ТПС протекает с удовлетворительной скоростью лишь при высоких температурах (250–270°C) из-за низкой концентрации реакционноспособных мономеров, содержащих двойные связи. Ускорение процесса за счет дальнейшего повышения температуры нецелесообразно, т.к. прирост скорости реакций полимеризации будет небольшой из-за невысокой их энергии активации, но получат значительное развитие побочные реакции термодеструкции. Возможные перспективы дальнейших исследований состоят в применении инициаторов радикальных реакций либо катализаторов ионных реакций для ускорения синтеза НПС из ТПС.

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

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Лесняк В.П. и др.* Синтез, модификация и применение нефтеполимерных смол на основе мономерсодержащих пиролизных фракций // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: сб. трудов Минск: Изд-во БГУ, 2008. С. 204–245.
2. *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., геоэкол. – 2018. – №1 (205). – С. 147–153.
3. *Рафф Р.А.* Кристаллические полиолефины. Т.2. Строение и свойства / Р.А. Рафф, В.К. Док. – М.: Химия, 1970.