

УДК 665.658.6

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

ГИДРИРОВАНИЕ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА НА МОЛИБДЕНСУЛЬФИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Тяжелая смола пиролиза (ТСП) является крупнотоннажным побочным продуктом производства этилена и пропилена методом высокотемпературного расщепления нефтяных дистиллятов и сжиженных углеводородных газов. Ее состав зависит от характеристик сырья и технологического режима процесса пиролиза. В ТСП присутствует большое количество низкомолекулярных непредельных соединений наряду с высокомолекулярными продуктами их полимеризации, кроме того, велико содержание полиароматических углеводородов [1]. Сложный состав пиролизной смолы затрудняет ее использование в качестве вторичного нефтехимического сырья. Вместе с тем, низкое содержание серы в ТСП позволяет рассматривать ее как перспективный компонент судовых топлив в свете новых экологических требований Международной морской организации (ИМО 2020), ограничивающих концентрацию серы в бункерном топливе величиной 0,5 мас. % [2]. Однако из-за высокого содержания реакционноспособных непредельных углеводородов тяжелая смола пиролиза может существенно менять свои свойства (вязкость, плотность, фракционный состав) при хранении. Поэтому представляло интерес изучить возможность стабилизации свойств ТСП методом гидрирования.

В качестве объекта исследования выступала тяжелая смола пиролиза завода «Полимир» ОАО «Нафтан» (продукт пиролизный тяжелый согласно ТУ 300042199.122-2019). Перед гидрированием ТСП подвергали термической обработке в автоклаве при температуре 320°C в течение 5 ч для предварительного снижения содержания непредельных соединений за счет их олигомеризации. Гидрирование тяжелой пиролизной смолы проводили при 320°C в присутствии гетерогенного катализатора – ультрадисперсного дисульфида молибдена, который образовывался непосредственно в реакционной смеси в результате термического разложения прекурсора – N-тетраалкиламмония тетрамолибдата. Прекурсор в количестве 0,1 мас. % в расчете на молибден растворяли в ТСП непосредственно перед загрузкой в реактор. Начальное давление водорода составляло 50 бар. Диаграмма изменения параметров процесса приведена на рисунке 1.

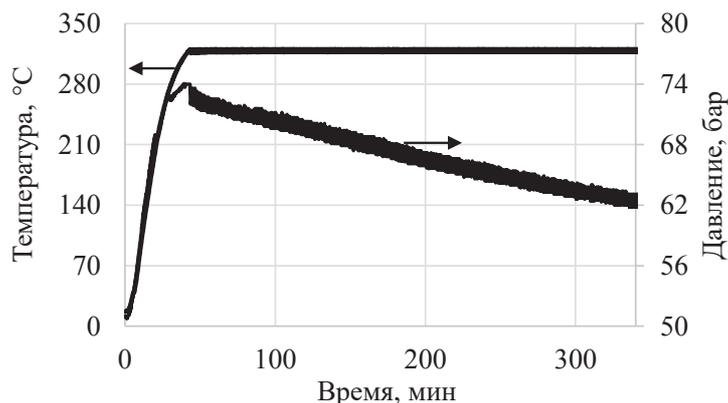


Рисунок 1 – Изменение параметров процесса гидрирования тяжелой смолы пиролиза

По мере нагрева реакционной смеси давление в реакторе увеличивалось пропорционально температуре за счет расширения газа и роста давления насыщенных паров пиролизной смолы, достигнув максимального значения в 74 бар при 313°C. При дальнейшем повышении температуры до 320°C и последующей изотермической выдержке в течение 5 ч давление непрерывно снижалось до величины 62 бар в конце процесса. Причиной падения давления, очевидно, было расходование водорода в реакциях гидрирования. Характеристика ТСП до и после гидрирования приведена в таблице.

Таблица – Характеристика тяжелой смолы пиролиза до и после гидрирования

Показатель	Значение	
	до гидрирования	после гидрирования
Плотность при 20°C, кг/м ³	1059	1048
Вязкость при 20°C, мм ² /с	326,2	118,1
Содержание серы, ppm	889	563
Йодное число, г I ₂ /100 г	15,0	8,6
Доля отгона до 340°C, мас. %	40,7	43,7
Содержание нафталина, мас. %	10,0	10,2
Содержание метилнафталинов, мас. %	5,9	6,5

Долю фракций, выкипающих ниже 340°C, определяли путем перегонки ТСП при пониженном давлении. Содержание нафталина и метилнафталинов измеряли методом газожидкостной хроматографии дистиллята, полученного при вакуумной перегонке ТСП, с последующим пересчетом на исходную смолу. Использовали хроматограф Хроматэк Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором и стальной капиллярной колонкой Restek Rtx-1 (длина 15 м, внутренний диаметр 0,25 мм, неподвижная фаза – диметилполисилоксан, толщина фазы – 0,1 мкм); газ-носитель – водород. По хроматограмме расчи-

тывали содержание нафталина и его гомологов в анализируемом образце методом внутренней нормализации. Остальные показатели определяли по стандартным методикам.

Из таблицы можно видеть, что после гидрирования в ТСП увеличилось на 3 мас. % содержание низкомолекулярной дистиллятной фракции, очевидно, в результате гидрокрекинга высокомолекулярной части смолы. При этом снизились плотность и вязкость ТСП. Также уменьшилось содержание серы, что, по-видимому, связано с протеканием реакций гидрогенолиза серосодержащих соединений с образованием сероводорода, уходящего из реактора с газовой сдувкой. Однако содержание нафталина и метилнафталинов после гидрокаталитической обработки тяжелой пиролизной смолы несколько возросло. Вероятно, молибденсульфидный катализатор при 320°C не проявляет активности в отношении реакции гидрирования ароматических колец, но катализирует гидродеалкилирование и гидрогенолиз длинных боковых цепей алкилзамещенных производных нафталина. Основной же причиной падения давления в реакторе, по-видимому, было протекание реакций присоединения водорода по кратным связям олефинов и диенов. На это указывает снижение йодного числа ТСП на 43 %.

Таким образом, гидрирование тяжелой смолы пиролиза на молибденсульфидном катализаторе позволяет существенно снизить содержание в ней непредельных углеводородов и серосодержащих соединений, а также уменьшить вязкость смолы, что, очевидно, благоприятно скажется на эксплуатационных свойствах ТСП как компонента судового топлива.

Работа выполнялась в рамках задания 2.5 «Развитие эффективных термических методов утилизации органополимерных и сельскохозяйственных отходов» подпрограммы «Энергетические процессы и технологии» ГПНИ «Энергетические и ядерные процессы и технологии» Республики Беларусь на 2021–2025 годы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синтез нефтеполимерных смол термической полимеризацией непредельных соединений пиролизных фракций / Е.М. Захарян, Н.Н. Петрухина, А.В. Дмитриев [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 2018. – № 3(607). – С. 35–39.

2. IMO 2020 – cutting sulphur oxide emissions // The International Maritime Organization. 2019. URL: <https://www.imo.org/en/MediaCentre/HotTopics/Pages/Sulphur-2020.aspx> (дата обращения : 19.01.2022).