

Л. И. Михальская

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СМОЛЫ ПИРОЛИЗА

Процесс пиролиза — один из основных поставщиков олефиновых углеводородов для промышленности органического синтеза. На базе пиролиза прямогонных низкооктановых бензинов Полоцкого нефетеперерабатывающего завода в 1967 г. в Новополоцке введена первая очередь Полоцкого химического комбината по производству полиэтилена мощностью 48 тыс. т. [1]. В последующие годы будет организовано производство нитрила акриловой кислоты на основе пропилена, получаемого при пиролизе. С увеличением объема пиролизуемого сырья будет расти выход жидких продуктов пиролиза, так называемых смол пиролиза или пиро-конденсатов, которые в настоящее время рассматриваются как отходы производства.

Смола пиролиза — высокоароматизированный продукт, обогащенный непредельными углеводородами. Из 1 т смолы пиролиза можно получить до 400 кг бензола, от 80 до 100 кг толуола, до 60 кг ксилолов, 50 кг нафталина, 10—18 кг циклопентадиена и до 50 кг полимерных смол.

Между тем лишь 25% вырабатываемой смолы пиролиза используется на коксохимических заводах для совместной переработки с коксохимическим «сырым бензолом». Остальное количество этого ценного продукта сжигается в качестве топлива или сбрасывается в нефть.

В связи с изложенным проблема переработки смолы пиролиза привлекает к себе внимание ряда исследовательских институтов и заводских лабораторий [2—7]. Следует также отметить опыт работы завода «Нефтегаз» (г. Горький), где на полупромышленной установке освоено получение полимерных смол на базе смолы пиролиза керосиновых фракций [8].

В настоящей работе изложены результаты исследования химического состава смолы пиролиза газового сырья Сумгайтского завода СК, направляемого в дальнейшем на гидроочистку и экстракцию ТЭГом с целью выделения чистых бензола, толуола и суммы ксилолов [9].

В качестве исходного сырья для пиролиза были использованы пропан-пропиленовая и этан-этиленовая фракции.

Пиролиз проводился в трубчатых печах при температуре 800—850°C, времени контакта 0,13—0,4 сек, с подачей водяного пара в количестве 10% на сырье.

Состав пропан-пропиленовой фракции, согласно ВТУ 463-54, определяется следующими величинами: содержание пропилена не ниже 41 вес. %, углеводородов (C₄ и выше) не более 10, высших углеводородов не более 3,5 вес. %.

Состав этан-этиленовой фракции: содержание углеводородов C₂ не менее 65 вес. %, углеводородов (C₃ и выше) не более 15 вес. %.

Исследуемый образец смолы пиролиза подвергался разгонке на ко-

лонке четкой ректификации с отбором следующих фракций: нк=70; 70—95; 95—122; 122—145; 145—200 и остаток выше 200°C.

Результаты разгонки и некоторые физические свойства узких фракций представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика смолы пиролиза и выделенных из нее узких фракций

Фракционный состав, °С	Выход фракций, вес. %	Коэффициент преломления n_D^{20}	Плотность ρ_{20}^4	Сульфлируемые, вес. %	Йодное число	Молекулярный вес	Содержание серы, вес. %	Групповой состав, вес. %		
								ароматические	непредельные	парафино-нафтеновые
Смола пиролиза 42-235	100	1,4990	0,8699	99,3	40,9	120	0,001	80,2	19,1	0,7
Фр. нк=70	4,1	1,4370	0,7900	87,5	130,0	79,0	—	47,48	40,02	12,5
70—95	44,3	1,4910	0,8638	99,9	23,2	91,5	—	91,6	8,3	0,1
95—122	10,6	1,4925	0,8655	100,0	31,7	103,0	—	87,25	12,75	—
122—145	11,9	1,5001	0,8879	98,8	48,4	128,2	—	74,6	24,2	1,2
145—200	14,2	1,5180	0,9011	100,0	57,2	137,0	—	69,4	30,6	—
Остаток >200°C+ потери	14,9	1,5310	0,9341	100,0	60,3	153,7	—	63,8	36,2	—

Как показывают табличные данные, в смоле пиролиза содержится 80,2 вес. % ароматических, 19,1 непредельных и 0,7 вес. % парафино-нафтеновых углеводородов.

Количество сульфлируемых во всех фракциях близко к 100,0 вес. %; содержание непредельных во фракциях возрастает от 8,3 до 38,2 вес. %. Исключение составляет фракция нк=70°C, содержащая 40,02% непредельных и значительное количество ароматических углеводородов (47,48%). Последнее обстоятельство объясняется недостаточной четкостью погоноразделения, в результате чего часть ароматических углеводородов перешла в головную фракцию в виде азеотропных смесей с насыщенными соединениями.

Фракции с пределами кипения 70—95; 95—122; 122—145°C были исследованы методами спектрального анализа и газожидкостной хроматографии. При этом фракции 70—95 и 95—122°C были объединены в соответствии с методикой анализа, принятой в лаборатории ВНИИ НП. На приборе СФ-4 были получены спектры поглощения, на основании которых определяли содержание ароматических углеводородов во фракциях 70—122 и 122—145°C.

Параллельный анализ этих фракций проводился на хроматографе ХЛ-4 (длина колонки — 9 м, внутренний диаметр — 0,6 см). В качестве неподвижной фазы использовался аннезон *L*, нанесенный на огнеупорный кирпич.

Результаты спектрального и хроматографического анализа соответствующих фракций приведены в табл. 2.

Табличные данные показывают, что расхождение определений по обоим методам невелико. Это позволяет остановиться на усредненных результатах, а именно: в исследуемом образце смолы пиролиза содержится 40,5% бензола, 7,7 толуола, 4,0 п-ксилола и м-ксилола, 2,5 о-ксилола и 2,2% этилбензола.

Фракция 145—200°C, выход которой составил 14,2 вес.%, была исследована методом газожидкостной хроматографии на описанном выше приборе. В результате анализа были идентифицированы и определены количественно следующие углеводороды: п- и м-ксилолы — 2,2%, о-кси-

Содержание ароматических углеводородов
во фракциях 70—122 и 122—145°C

Компоненты	Выход фракций на смолу пиролиза	Спектральный анализ		Газо-жидкостная хроматография	
		Выход углеводородов, вес. %			
		на фракцию	на смолу пиролиза	на фракцию	на смолу пиролиза
Фр. 70—122	54,9				
Бензол		75,0	41,15	72,5	39,7
Толуол		13,2	7,24	15,0	8,23
Фр. 122—145	11,9				
П-ксилол		32,8	3,9	33,7	4,01
М-ксилол					
О-ксилол		17,6	2,1	22,7	2,7
Этилбензол		19,3	2,3	18,5	2,2
Итого . . .			50,69		56,84

лол — 1,7; изопропилбензол — 4,0; стирол — 7,1; винил-толуол — 8,25; н-пропилбензол — 2,1; н-этилтолуол — 3,47; индан — 3,02; инден — 13,4; α-метилстирол — 2,3%. Общее количество идентифицированных углеводородов составило 52,46%.

Таблица 3

Индивидуальный состав смолы пиролиза

Углеводороды	Содержание, вес. %	
	на фракцию	на смолу пиролиза
Бензол	74,0	40,5
Толуол	14,05	7,7
П-ксилол		
М-ксилол	33,6	4,0
О-ксилол		
Этилбензол	21,0	2,5
Стирол	18,5	2,2
α-метилстирол	7,1	1,01
Н-пропилбензол	2,3	0,33
И-пропилбензол	2,1	0,3
П-этилтолуол	4,0	0,57
Винилтолуол	3,47	0,49
Индан	8,25	1,17
Инден	3,02	0,42
	13,4	1,9

В табл. 3 приведен индивидуальный состав исследуемых фракций смолы пиролиза.

Таким образом, суммарное содержание бензола, толуола, ксилолов и этилбензола в смоле пиролиза составило 56,8 вес. %.

Определение алкил- и алкенил-ароматических углеводородов состава C₈—C₉ показало, что основными компонентами этой фракции являются стирол, винилтолуол и инден. Суммарное содержание этих углеводородов во фракции 145—200°C — 28,75, в смоле пиролиза — 4,08 вес. %.

Неидентифицированные углеводороды, очевидно, представлены циклическими диенами и ароматическими углеводородами с ненасыщенными боковыми цепями.

Выводы

1. Изучен групповой химический состав смолы пиролиза углеводородных газов. Установлено, что содержание ароматических углеводородов составило 80,2 вес.%; непредельных — 19,1 и парафино-нафтеновых — 0,7 вес. %.

2. Изучение индивидуального химического состава показало, что в смоле пиролиза содержится 40,5% бензола; 7,7 толуола; 4,0 смеси *n*- и *m*-ксилолов; 2,5 *o*-ксилола и 2,2% этилбензола.

3. Из идентифицированных углеводородов, содержащихся во фракции 145—200°C, наибольший интерес представляют углеводороды стирольного ряда и гомологи индена; суммарное содержание этих углеводородов во фракции составило 28,75 вес. %.

Литература

- [1] Н. Ф. Ермоленко, Ф. Н. Капуцкий. Большая химия Белоруссии. Минск, 1967. [2] А. Б. Воль-Энштейн, А. А. Кричко. Химия и технология топлив и масел, 5 (1964). [3] А. Б. Воль-Энштейн, А. А. Кричко. Новости нефтяной и газовой техники, 8 (1962). [4] А. П. Знаменский. Тр. НИИССа, 1 (1958). [5] Т. Н. Мухина, Г. Ф. Лесохина, Р. Э. Гуревич и др. В сб.: Производство бензола. Л., 1962. [6] Ю. Г. Мамедалиев, Г. М. Мамедалиев и др. В сб.: Производство бензола. Л., 1962. [7] Ю. Г. Мамедалиев и др. Азерб. хим. ж., 5 (1961). [8] И. В. Растанин, Н. В. Куприянов, П. А. Чириманов и др. Пластические массы, 3 (1962). [9] И. Л. Гуревич, А. Э. Тененбаум, Н. В. Никифорова. Тр. МИНХиПП им. И. М. Губкина. М., 1964.