

ЛИТЕРАТУРА

1. Оптимизация условий термической полимеризации тяжелой пиролизной смолы с целью получения нефтеполимерных смол - мягчителей резиновых смесей / А.И. Юсевич, К.И. Трусов, Е.М. Осипенок, Д.В. Куземкин // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2020. – № 2(235). – С. 56-61.

2. Процесс гидрирования для получения светлых нефтеполимерных смол – компонентов адгезивов и клеев-расплавов (Обзор) / С. В. Антонов, Н.Н. Петрухина, О.А. Пахманова, А.Л. Максимов // Нефтехимия. – 2017. – Т. 57. – № 6. – С. 605-623. – DOI 10.7868/S0028242117060028.

УДК 665.658.2 : 547.652.1

Трусов К.И., Осипенок Е.М., Юсевич А.И., Войтов И.В.
(Белорусский государственный технологический университет)

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА НАФТАЛИНА ПУТЕМ ГИДРОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА

При производстве олефинов на установках пиролиза образуются жидкие побочные продукты, характеризующиеся высоким содержанием ароматических углеводородов. В частности, тяжелая смола пиролиза (ТСП), выкипающая выше 200°C, содержит в своем составе до 30 мас. % нафталина и его гомологов и может служить промышленным источником этих веществ.

Нафталин, выделенный из ТСП методом кристаллизации, загрязнен примесями непредельных соединений, что приводит к его осмолению при хранении и является причиной резкого запаха. Для снижения содержания ненасыщенных углеводородов в нафталиновой фракции может применяться процесс гидрирования [1]. Поэтому представляло интерес изучить влияние гидротермической обработки ТСП на выход и качество нафталина.

В качестве объекта исследования выступала тяжелая смола пиролиза завода «Полимир» ОАО «Нафтан» (продукт пиролизный тяжелый согласно ТУ 300042199.122-2019). Термическую обработку ТСП проводили при температуре 320°C в течение 5 ч в автоклаве с мешалкой. Затем реакционную смесь подвергали гидрированию в том же автоклаве. Процесс вели при температуре 320°C и давлении 74 бар в присутствии дисульфида молибдена, синтезированного *in situ* в реакционной среде из

маслорастворимого прекурсора (*N*-тетраалкил-аммония тетратиомолибдата). Длительность обработки составляла 5 ч, дозировка прекурсора – 0,1 мас. % в расчете на молибден.

Реакционную смесь после гидротермической стадии (РС) разделяли на суммарный дистиллят, содержащий нафталин, и кубовый остаток, представляющий собой нефтеполимерную смолу, перегонкой в вакууме при 10 мм рт. ст. и конечной температуре отбора дистиллята 190 °С. При таких же условиях перегоняли и исходное сырье – ТСП. Из суммарных дистиллятов выделяли узкие нафталиновые фракции (200–230 °С). Содержание нафталина в суммарных дистиллятах и нафталиновых фракциях измеряли газохроматографическим методом.

В результате термической обработки и последующего гидрирования ТСП отбор дистиллятных фракций из нее уменьшался на 9,2 мас. % (табл. 1) за счет увеличения выхода остатка перегонки, обусловленного олигомеризацией непредельных углеводородов с образованием нелетучих высокомолекулярных продуктов.

Таблица 1 – Материальные балансы перегонки ТСП и реакционных смесей и содержание нафталина в дистиллятных фракциях

Показатель	Значение для фракции, выделенной из ТСП	
	до термической обработки	после гидрирования (РС)
Выход суммарного дистиллята, мас. %	52,9	43,7
Выход нафталиновой фракции в расчете на ТСП, мас. %	21,7	15,8
Массовая доля нафталина в нафталиновой фракции, %	25,8	41,9
Максимально возможный выход нафталина в расчете на ТСП при условии его полного выделения из суммарного дистиллята, %	8,7	9,0
Максимально возможный выход нафталина в расчете на ТСП при условии его полного выделения из нафталиновой фракции, %	5,6	6,6
Содержание нафталина в нафталиновой фракции к общему содержанию нафталина в суммарном дистилляте, мас. %	64,2	73,5

Суммарное количество нафталина, перешедшего в дистиллят при перегонке ТСП до и после гидротермической обработки, оказалось примерно одинаковым и составило около 9 мас. %, т.е. нафталин

не гидрируется в условиях реакции. Обработка ТСП способствовала концентрированию нафталина в целевой фракции 200–230 °С: в нее переходило на 9,3 мас. % больше нафталина от общего его количества по сравнению с исходной ТСП (табл. 1).

Сырой нафталин выделяли фильтрованием из нафталиновых фракций исходной ТСП и реакционной смеси. Очистку сырого нафталина проводили перекристаллизацией из этилового спирта. О чистоте нафталина судили в первую очередь по температуре его плавления, которую измеряли капиллярным методом по ГОСТ 18995.4-73 на приборе ВУСНІ В-540 Melting Point. Дополнительно определяли окраску нафталина по йодной шкале по п. 5.9 ГОСТ 16106–82.

Выход сырого нафталина, полученного фильтрованием узкой нафталиновой фракций реакционной смеси, оказался на 2,3 % мас. больше, чем при фильтровании аналогичной фракции исходной ТСП (табл.2), за счет снижения потерь нафталина с фильтратом. Гидротермическая обработка ТСП повышает температуру плавления сырого нафталина на 1 °С, что свидетельствует о повышении содержания основного вещества на 1,4 мас. %. Показатель окраски по йодной шкале нафталина, выделенного из гидрированной ТПС, был значительно меньше, чем для нафталина, полученного из исходной смолы, за счет уменьшения содержания окисляемых примесей.

Таблица 2 – Фактический выход и качество нафталина

Фракция из	Сырой нафталин			Перекристаллизованный из этанола нафталин		
	Выход, мас. %	$t_{пл}$, °С	Окраска по йодной шкале, ед	Выход, мас. %	$t_{пл}$, °С	Окраска по йодной шкале, ед.
ТСП	2,2	73,9	>30	1,6	79,6	0,62
РС	4,5	74,8	0,09	3,0	80,2	0,08

Нафталин, выделенный из исходной ТСП, имел сиреневую окраску, вероятно, за счет наличия примесей красителей азуленового ряда. После гидрирования ТСП цвет сырого нафталина становился белым. Это обусловлено гидрированием двойных связей в циклах производных азулена, в результате чего в молекулах красителей нарушается сопряжение и как следствие возможно изменение цвета.

Выход перекристаллизованного нафталина из ТСП после гидрирования был на 1,4 мас. % больше, чем из ТСП без обработки. При этом температура плавления нафталина, полученного из реакционной смеси, была выше, а показатель окраски по йодной шкале значительно ниже. В случае нафталина, выделенного из гидрированной ТСП, показатель

окраски при перекристаллизации снизился незначительно, однако существенно возросла температура плавления.

Было изучено влияние гидротермической обработки ТСП на концентрацию сернистых соединений в нафталиновой фракции. Содержание общей серы определяли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе HORIBA SLFA-20 по ГОСТ 32139-2019. Содержание серы в нафталиновой фракции после гидрирования ТСП уменьшилось с 525 ppm до 414 ppm.

Таким образом гидротермическая обработка ТСП приводит к снижению общей серы в нафталиновой фракции и позволяет извлекать из нее больше нафталина при улучшении качества последнего: повышается температура плавления, снижается показатель окраски по йодной шкале.

Работа выполнялась в рамках задания 4.3 «Разработка технологии комплексной каталитической переработки лесо- и нефтехимического сырья» подпрограммы «Создание новых наукоемких отечественных материалов различного функционального назначения на основе лесохимического и растительного сырья» ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» Республики Беларусь на 2021–2025 годы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гамбург, Е. А., Беренц А. Д., Мухина Т. Н., Беляева З. Г., Винюкова Н. И., Воль-Эпштейн А. Б. Получение нафталина из жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья / Е. А. Гамбург, А. Д. Беренц, Т. Н. Мухина, З. Г. Беляева, Н. И. Винюкова, А. Б. Воль-Эпштейн // Химия и технология органических продуктов. – 1981. – № 9. – С. 12–14.

УДК 665.7

Laya Zarei-Gharehbaba, Reza Najjar
(University of Tabriz)
Oleg Dormeshkin
(BSTU)

PREPARATION OF STABLE GASOIL/SUNFLOWER OIL FUEL MICROEMULSIONS BY USING IONIC LIQUID BASED SURFACTANTS AND INVESTIGATION OF THEIR EMISSION AND ENGINE PERFORMANCE

Diesel engine, due to its high thermal efficiency is the most widely used energy conversion tool to produce driving force in the industry, agriculture, transportation, etc. But, it releases a plenty of various kinds of pollutants