Э.М. Бабенко, С.В. Хомко

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА

Наиболее простым и дешевым способом получения темных нефтеполимерных смол является термическая полимеризация. Однако при этом выход смол не превышает 25 - 30% в расчете на сырье. Кроме того, в данном случае ограничена возможность регулировать качественный состав получаемых смол.

Нами рассмотрена возможность получения нефтеполимерных смол различной структуры и свойств путем обработки воздухом тяжелых жидких продуктов пиролиза при температурах выше 200°С. Как показали исследования, выход смол увеличивается в 1,3 - 1,5 раза по сравнению с выходом при использовании термической полимеризации.

В настоящей работе рассмотрено влияние температуры на характер протекания термоокислительных превращений продуктов пиролиза бензиновых фракций Полоцкого химического комбината. Исследованию подвергали высококипящую часть пироконденсата с температурой кипения выше 260°С. Результаты эксперимента приведены в табл. 1.

Окисление проводили воздухом, очищенным от воды и двуокиси углерода. В ходе процесса периодически анализировали отработанный воздух, проводили замер летучих органических продуктов и реакционной воды. Групповой химический состав нефтеполимерных смол изучали методом адсорбционной хроматографии в малых навесках [1]. Распределение кислородсодержащих функциональных групп в смолах определяли методом потенциометрического титрования [2].

Таблица 1. Характеристика тяжелых жидких продуктов пиролиза

Показатели	Количество
Начало кипения, °С	260
Плотность d_4^{20}, г/см^3	1,072
Молекулярный вес (криоск)	273,8
Иодное число, I_2 /100 г (по Ганусу)	36,7
Температура размягчения (по КиШ), °С	28

Scanned by TapScanner

Влияние температуры на характер процесса окисления изучали при постоянном расходе воздуха 40 л/ч на килограмм сырья в интервале 230 – 310°С. Количественно скорость протекаемых термоокислительных превращений характеризовали эффективной константой скорости

$$K_o = \frac{1}{\tau} \ln \frac{R}{R_o}, \qquad (1)$$

где τ – время окисления, ч; R – температура размягчения смолы, °С; R_o – температура размягчения исходного сырья, °С.

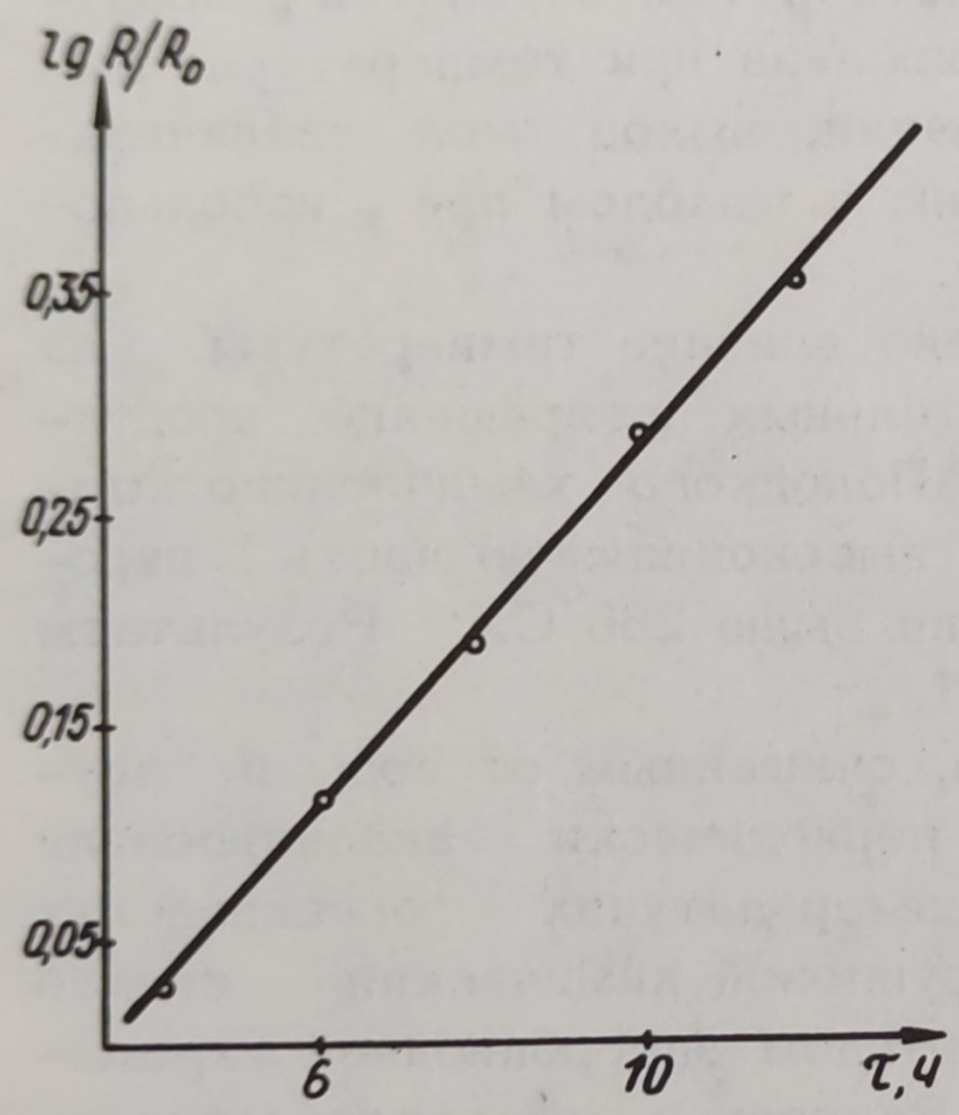

Рис. 1. Зависимость изменения температуры размягчения от времени.

Данное уравнение применимо лишь в том случае, когда температура размягчения линейно изменяется во времени при постоянной температуре окисления. Экспериментально установлена линейная зависимость $\lg \frac{R}{R_o} = f(\tau)$ (рис. 1), что подтверждает возможность применения уравнения (1) для данного процесса.

Влияние температуры на эффективность процесса окисления тяжелых продуктов пиролиза представлено в табл. 2.

Повышение температуры окисления от 230 до 290° сокращает время окисления продуктов пиролиза в 4,5 раза (при одной и той же температуре размягчения нефтеполимерной смолы). Дальнейшее повышение температуры окисления нецелесообразно, поскольку при этом снижается выход целевого продукта вслед-

Scanned by TapScanner

Таблица 2. Влияние температуры окисления тяжелых продуктов пиролиза на выход нефтеполимерных смол *

Условия окисления		Продукты окисления					Содержание CO_2 в отработ. воздухе, % объемн.
		Смолы		отгон легких продуктов, % вес.	реакционная вода, % вес.	газообразные продукты, % вес.	
температура, °С	время, ч	выход, % вес.	температура размягчения, °С				
230	45	92,4	66	1,8	0,2	6,4	0,2
250	30	87,0	60	4,2	1,4	7,1	0,8
270	15	85,4	64,5	9,3	4,9	1,9	1,0
290	10	78,2	67	12,7	5,2	5,9	1,0
310	6	73,0	66	18,3	5,8	2,9	1,2

* Расход воздуха - 40 л/ч на килограмм сырья.

ствие интенсификации деструктивных процессов и дистилляции легких органических продуктов (см. табл. 2).

Поскольку из таблицы видно, что подача воздуха в течение всего процесса стабильна, можно предположить, что CO_2 образуется за счет окисления низкомолекулярных продуктов реакции. Интенсификацию образования воды с ростом температуры можно объяснить возрастанием скорости дегидрирования молекул сырья. Изменение температуры окисления оказывает влияние на групповой состав нефтеполимерных смол (табл. 3).

Таблица 3. Влияние температуры окисления на групповой состав нефтеполимерных смол с $T_{разм}$ 63 - 65 °С *

Групповой состав, % вес.	Исходное сырье	Температура окисления, °С			
		230	270	290	310
Масла	60,0	34,9	29,3	25,8	22,8
Смолы					
бензольные	11,9	8,1	8,5	11,5	7,1
спирто-бензольные	6,1	18,5	15,2	12,5	10,7
Асфальтены	16,0	38,5	47,0	50,2	59,4

* Расход воздуха - 40 л/ч на килограмм сырья.

Scanned by TapScanner

Из данных, приведенных в табл. 3, видно, что окислению подвергаются в первую очередь масла, состоящие преимущественно из полициклических ароматических углеводородов. Повышенное по сравнению с исходным количество спирто-бензольных смол можно объяснить значительным содержанием кислородсодержащих соединений, которые адсорбируются силикагелем вместе со смолами. При высоких температурах усиливаются реакции окислительной дегидрополиконденсации, что отражается на содержании асфальтенов в смолах. Эти результаты подтверждаются распределением кислородсодержащих функциональных групп в нефтеполимерных смолах, полученных в различных режимах (табл. 4).

Таблица 4. Распределение кислородсодержащих функциональных групп в нефтеполимерных смолах

Содержание кислородных групп, мг КОН/г	Температура окисления, °С			
	230	270	290	310
>C = 0	11,01	17,4	15,07	11,2
>COOH	1,73	1,91	2,4	1,43
<COOR	42,97	60,89	59,41	48,5

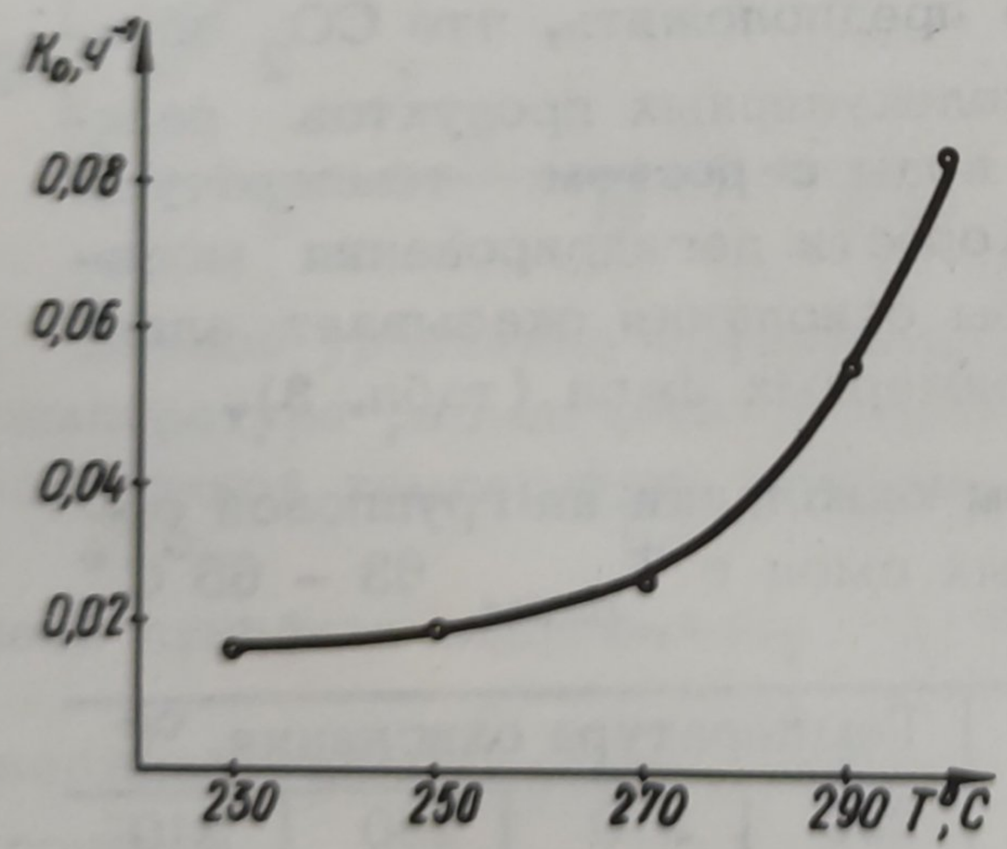

Рис. 2. Влияние температуры на скорость окисления нефтеполимерных смол.

Основное количество кислорода, связанного в продуктах окисления, находится в виде сложноэфирных групп (около 75 % связанного кислорода). С повышением температуры окисления до 270°С содержание кислородсодержащих групп увеличивается, выше температуры 290°С - значительно снижается, что связано, по-видимому, с развитием реакций декарбоксилирования и

Scanned by TapScanner

дегидрирования. Эти результаты согласуются с увеличением образования реакционной воды при высоких температурах (см. табл. 2) и возрастанием содержания асфальтенов в нефтеполимерных смолах (см. табл. 3).

Таким образом, при температурах до 290°С увеличивается образование полярных групп в смолах. Однако при 230°С эффективность передачи кислорода снижается, время окисления и расход воздуха увеличиваются. При повышении температуры окисления с 290°С до 310°С усиливается образование асфальтенов, что снижает пластичность нефтеполимерных смол, понижается степень использования кислорода воздуха.

На рис. 2 показана зависимость константы скорости от температуры окисления: резкое возрастание скорости имеет место при температурах окисления выше 290°С, что подтверждается данными группового и углеводородного состава смол.

Поэтому оптимальной с точки зрения качества нефтеполимерных смол и эффективности процесса является температура, близкая к 290°С.

Литература

1. Жестков Д.К. Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных, вып.2. М.,1969. 2. Сергиенко С.Р., Гарбалинский В.А. Нефтепереработка и нефтехимия. Респ. межведомств. сб.,вып. 2. Киев, 1967. 3. Loockwood D.C. Petrol. Ref., 38, 197, 1959.

8 Зак. 6072

Scanned by TapScanner