
СТРАНИЧКА МОЛОДОГО УЧЕНОГО

УДК 543.631–661.179

Анализ и переработка тяжелой смолы пиролизаМ. А. ЛЕБЕДЕВА^{1,2}, В. И. МАШУКОВ², А. К. ГОЛОВКО¹¹Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
проспект Академический, 4, Томск 634021 (Россия)²Научный центр СИБУРа по химическим технологиям ООО НИОСТ,
Кузовлевский тракт 2, стр. 270, Томск 634067 (Россия)

E-mail: lma-niost@mail.ru

(Поступила 14.03.12; после доработки 10.07.12)

Аннотация

Изучен химический состав легкой фракции ($T_{\text{кип}} \leq 300$ °С) тяжелой смолы пиролиза (ТСП); идентифицировано более 40 компонентов. Определены содержание и природа кубового остатка ТСП. Установлено, что способ переработки ТСП в основном определяется содержанием нафталина, непредельных соединений и кубового остатка. Изучены процессы полимеризации ТСП с применением инициаторов радикального типа: дикумилпероксида и ди-*трет*-бутипероксида (ДТБП). Разработаны новые марки нефтеполимерных смол (НПС) с высокой температурой размягчения, которые можно использовать в резиновой промышленности. Предложен способ переработки ТСП с применением кубового остатка ректификации стирола и ДТБП с последующей отгонкой летучих компонентов для получения НПС с требуемыми свойствами и выходом до 68 %.

Ключевые слова: тяжелая смола пиролиза, хроматографический анализ, химический состав, технология переработки, радикальная полимеризация, темная нефтеполимерная смола

ВВЕДЕНИЕ

Тяжелая смола пиролиза (ТСП) образуется в качестве побочного продукта на этиленовых производствах. По данным 2010 г., за год на трех предприятиях ЗАО «СИБУР-Холдинг» (ЭП-60 ЗАО «СИБУР-Химпром», ЭП-300 ООО «Томскнефтехим» и ЭП-300 ОАО «СИБУР-Нефтехим») получено до 40 тыс. т ТСП. Тяжелая смола пиролиза представляет собой вязкую жидкость темного цвета с нафталиновым запахом, легко растворимую в ароматических углеводородах и хлорсодержащих соединениях. Основные компоненты ТСП – би-, три-

и полициклические ароматические углеводороды (58–88 %), смолы и асфальтены (11–34 %) [1].

В настоящее время ТСП в основном используют для производства сажи и технического углерода [2–4] вследствие высокой концентрации полициклических ароматических углеводородов и низкого содержания серы. Кроме того, наблюдается тенденция утяжеления сырья пиролиза в связи с вовлечением в химическую переработку тяжелых нефтяных смесей (газойлей, мазутов, гудронов), что приводит к увеличению выхода ТСП. Этим фактом обусловлена необходимость переработки ТСП в коммерчески ценные продукты.

ТАБЛИЦА 1

Условия хроматографического анализа фракций ТСП

Параметры	Номер фракции		
	1	2	3
Температура испарителя, °С	280	300	320
Начальная температура, °С	50	70	90
Конечная температура, °С	290	290	290
Скорость нагрева, °С/мин	7	10	10
Время выдержки, мин	5	5	5

При рассмотрении способов переработки ТСП необходимо принимать во внимание следующие ее характеристики: содержание кубового остатка, нафталина, серы; компонентный состав легкой фракции ТСП, представляющей собой смесь низкомолекулярных соединений с температурой кипения до 300 °С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термическую стабильность образцов ТСП изучали с помощью метода термогравиметрии (ТГ) на термомикровесах TG 209 F1 Netzsch в интервале температур 30–600 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин в атмосфере аргона.

Разделение ТСП на фракции проводили перегонкой при следующих условиях. Первая фракция: $P = 1$ атм; $T_{\text{пар}} = 57\text{--}75$ °С; выход 3.55 %; 2-я фракция: $P = 0.0227$ атм; $T_{\text{пар}} = 93\text{--}125$ °С; выход 28.64 %; 3-я фракция: $P = 0.01974$ атм; $T_{\text{пар}} = 128\text{--}135$ °С; выход 10.46 %; 4-я фракция (кубовый остаток): $T_{\text{пар}} > 135$ °С; выход 57.36 %.

Состав и содержание компонентов смолы определяли с использованием методов газовой хроматографии и масс-спектрометрии на хроматографах Agilent 7890A, оборудованных детекторами МСД 5975С и ПИД. Условия анализа: колонка HP-5 (MS) длиной 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм; тип анализатора – квадруполь; тип ионизации – электронный удар (EI) 70 эВ. Количественное содержание компонентов определяли по методу внутреннего стандарта, в качестве которого использовали ацетофенон.

Условия анализа фракций приведены в табл. 1.

^{13}C и ^1H ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре Bruker Avance III 400 МГц при комнатной температуре с использованием стандартных импульсных программ. Образцы растворяли в дейтерированном хлороформе.

ИК-спектры кубового остатка регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Varian Excalibur NE 3600 с разрешением 4 см^{-1} с помощью приставки НПВО в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

Полимеризацию ТСП проводили в присутствии органических пероксидных инициаторов дикумилпероксида (ДКП) и ди-*трет*-бутипероксида (ДТБП) с варьированием параметров процесса полимеризации ТСП.

Качество полученных нефтеполимерных смол (НПС) оценивали по следующим физико-химическим показателям: температура размягчения – по ГОСТ 11506–73 (КиШ), зольность, кислотное число – по ГОСТ 23955–80, бромное число по ГОСТ 8997–89, содержание летучих компонентов – по ГОСТ 7846–73.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованы образцы ТСП, отобранные на предприятиях ЗАО “СИБУР-Холдинг”: ООО “Томскнефтехим” (образец ТСП-1), ОАО “СИБУР-Нефтехим” (образец ТСП-2), ЗАО “СИБУР-Химпром” (образец ТСП-3) с применением хроматографических, спектроскопических и ТГ- методов анализа.

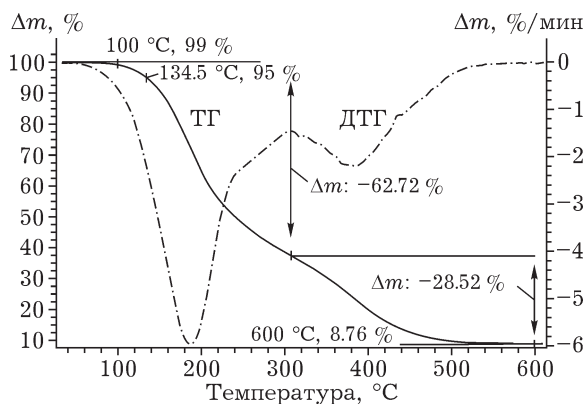


Рис. 1. Кривые потери массы (ТГ и ДТГ) образца ТСП-1.

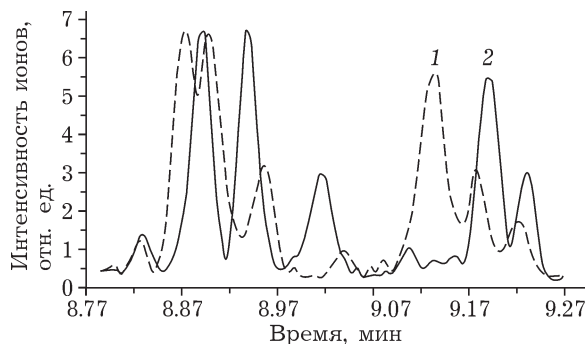


Рис. 2. Хроматограммы исходной (1) и очищенной (2) фракций ТСП-2.

Методом ТГ установлено, что основная потеря массы ТСП происходит в две стадии (рис. 1), причем бóльшая часть (71–63 % от массы ТСП) испаряется в диапазоне 70–310 °С и соответствует удалению легкой фракции, содержание кубового остатка составляет 23–28 %. Максимальная скорость деструкции ТСП наблюдается при температуре 380–390 °С. Содержание остаточной массы, представляющей собой закоксованную смолу, при температуре 600 °С составляет 6–9 %.

Методом ГХ в ТСП без предварительного отделения смолистого остатка установлено количественное содержание более 20 компонентов. Однако необходимо отметить сложности при интерпретации масс-спектров ком-

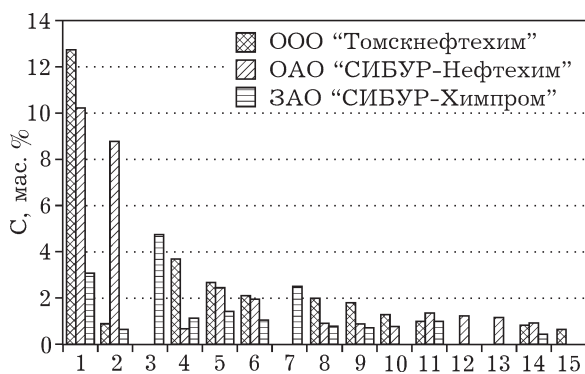


Рис. 3. Распределение компонентов в составе ТСП трех производителей: 1 – нафталин, 2 – дифенил, 3 – 1,1-дифенилэтан, 4 – инден, 5 – 2-метилнафталин, 6 – 1-метилнафталин, 7 – стирол, 8 – 1-метил-2-циклопропен-1-ил-бензол, 9 – 2-метилинден, 10 – 1,4-дигидронафталин, 11 – фенантрен и антрацен, 12 – 4-метил-1,1'-бифенил, 13 – 2- и 1-этилнафталины, 14 – флуорен, 15 – ундекан.

понентов вследствие их низкого содержания и низкого разрешения некоторых хроматографических сигналов.

В результате отделения образцов от высокомолекулярных компонентов на хроматограммах наблюдается снижение фона, улучшается разрешение хроматографических сигналов, что позволяет идентифицировать бóльшее число компонентов и более точно определить количественное содержание компонентов смолы (рис. 2).

Для подтверждения данных хроматографического анализа методом ^{13}C ЯМР-спектроскопии проведена идентификация основных компонентов смолы по характерным химическим сдвигам ароматических атомов углерода, м. д.: нафталин (125.7, 127.8 и 133.4), стирол (137.65, 136.98, 128.52, 127.78, 126.24, 113.70), дифенил (140.8, 128.4, 126.9, 126.8) [5].

Методом ГХ-МС в легкой фракции ТСП идентифицированы дополнительно более 20 компонентов смолы. Состав ТСП в зависимости от производителя приведен на рис. 3.

Отличия в составе различных образцов ТСП связаны с использованием разного исходного сырья и технологии процесса пиролиза. На предприятиях ООО "Томскнефтехим" и ОАО "СИБУР-Нефтехим" в качестве сырья для производства этилена используют прямогонные бензиновые фракции с добавлением широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ), а на ЗАО "СИБУР-Химпром" – ШФЛУ и сжиженные углеводородные газы (СУГ). Кроме того, существуют некоторые отличия в технологии процесса пиролиза на установках ЭП-300 и ЭП-60. На предприятии "СИБУР-Химпром" смешивают ТСП с кубовым остатком ректификации стирола (КОРС).

По результатам термического анализа, ТСП характеризуется высоким содержанием кубового остатка (около 40 %), что определяет актуальность исследования его состава.

Согласно данным ^{13}C , ^1H ЯМР- и ИК-спектроскопии, кубовый остаток фракционирования ТСП по групповому составу аналогичен стирол-инденовым смолам. Вместе с тем наблюдаются различия, которые имеют существенное значение при использовании смол в соответствующих областях промышленности (рис. 4). В частности, неопределенность кубового остатка значительно превосходит не-

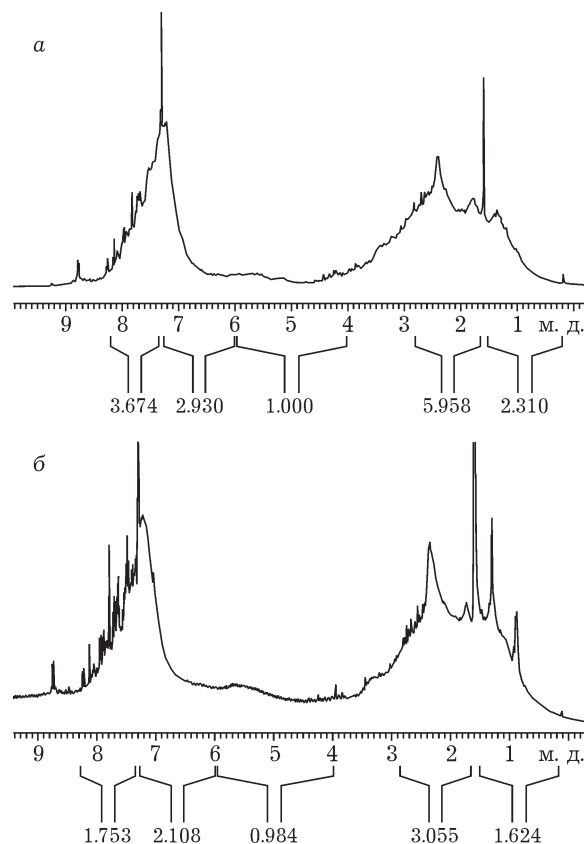


Рис. 4. ^1H ЯМР-спектр кубового остатка ТСП (а) и стирол-инденовой смолы (б).

предельность аналогичных образцов стирол-инденовых смол, что сказывается на ряде их технологических характеристик.

Важное направление переработки ТСП – выделение нафталина в чистом виде благодаря высокому содержанию нафталина (до 13 %) и низкому содержанию дифенила (менее 0.9 %), который мешает технологическому выделению чистого нафталина вследствие их совместной кристаллизации.

Перспективным направлением использования ТСП считается получение НПС. Принимая во внимание, что на выход НПС преимущественно влияет содержание кубового остатка и непредельных углеводородов [6, 7], в качестве исходного сырья выбран образец ТСП-1, удовлетворяющей основным требованиям: высокое содержание кубового остатка (около 40 %) и непредельных углеводородов (около 10 %), которые могут участвовать в реакциях полимеризации, поликонденсации и уплотнения.

Исследование способов переработки ТСП включает подбор условий, обеспечивающих максимальный выход НПС. В качестве эталонного образца выбрана смола марки “Пиропласт Polimer Plast” с высокой температурой размяг-

ТАБЛИЦА 2

Условия процессов переработки ТСП

Номер опыта	Соотношение компонентов в реакционной смеси, м. ч.		Тип инициатора	$T_{\text{п}}$, °С	P , атм	Выход НПС, %	$T_{\text{разм}}$ (КиШ), °С
	КОРС	Инициатор					
1	–	–	–	–	1.0	77	39
2	–	–	–	–	0.65	65	50
3	–	–	–	–	0.3	51	65
4	–	–	–	–	0.013	43	97
5	5	1	ДКП	200	0.65	68	62
6	5	1	ДКП	200	0.3	56	75
7	5	1	ДКП	250	0.3	61	77
8	5	2	ДКП	200	0.3	58	81
9	5	2	ДКП	250	0.3	64	90
10	5	2	ДТБП	120	0.3	56	85
11	5	2	ДТБП	200	0.3	62	101
12	5	2	ДТБП	250	0.3	68	110

Примечания. 1. КОРС – кубовый остаток ректификации стирола; ДКП – дикумилпероксид, ДТБП – ди-*т*-трет-бутипероксид; $T_{\text{п}}$ – температура полимеризации; P – давление перегонки. 2. Прочерк – отсутствует (в опытах № 1–4 проводилась отгонка легких компонентов).

ТАБЛИЦА 3

Физико-химические характеристики различных образцов нефтеполимерных смол (НПС)

Характеристики	Образцы НПС после отгонки летучих компонентов			Пиропласт Polimer Plast
	Из ТСП без полимеризации	Из полимеризата с ДКП	Из полимеризата с ДТБП	
Температура размягчения по КиШ, °С	65	90	110	98
Массовая доля золы, %	0.03	0.04	0.04	0.04
Массовая доля общей серы, %	0.20	0.18	0.12	0.10
Бромное число, г Вг/100 г	34.4	29.9	24.5	23.9
Кислотное число, мг КОН/г	0.39	0.75	0.75	0.83
Массовая доля летучих веществ, %	0.84	0.63	0.52	0.10

чения, которая используется как мягчитель в резиновой промышленности.

Предложенный нами способ переработки ТСП основан на ее разделении с получением темной нефтеполимерной смолы и летучих ароматических компонентов и последующем выделении нафталина.

В табл. 2 приведены условия переработки ТСП.

Разделение ТСП проводили с помощью перегонки при варьировании давления. Однако при технологически приемлемом давлении 0.3 атм получаемая НПС характеризуется невысоким выходом (51 %) и низкой температурой размягчения (65 °С). Последняя отражает количество остаточных летучих компонентов, степень полимеризации и сшивки.

В связи с этим полимеризацию ТСП проводили с использованием радикальных инициаторов – ДКП и ДТБП – и с добавлением фракции, содержащей значительное количество непредельных соединений (КОРС), варьируя температуру полимеризации, количество инициатора и давление при перегонке.

Увеличение температуры полимеризации до 250 °С и количества инициатора до 2 м. ч. в присутствии ДКП обеспечивает приемлемую температуру размягчения НПС и высокий выход продукта (64 %).

Полимеризация в присутствии более активного инициатора ДТБП приводит к увеличению выхода (до 68 %) и росту температуры размягчения НПС (до 110 °С). При переходе от ДКП к ДТБП при радикальной полимеризации ТСП непредельность НПС снижается почти на 20 %.

Для полученных образцов НПС с максимальными температурами размягчения оп-

ределены их основные физико-химические показатели: массовая доля золы, общей серы и летучих веществ, бромное и кислотное число. Данные характеристики для полученных нами образцов НПС в сравнении с промышленным образцом “Пиропласт Polimar Plast” приведены в табл. 3.

Использование инициаторов полимеризации радикального типа, в частности, при переходе от ДКП к ДТБП, позволяет увеличить выход НПС и ее температуру размягчения и снизить непредельность НПС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании полученных данных по составу ТСП предложены способы ее переработки, из которых наиболее оптимальным является проведение полимеризации с применением КОРС и ДТБП с последующей отгонкой летучих компонентов для получения НПС с требуемыми свойствами выходом до 68 %.

Авторы признательны сотруднику лаборатории нефтехимического синтеза ООО НИОСТ В. Н. Дричкову за помощь в полимеризации ТСП и сотруднику лаборатории физико-химических методов исследования ООО НИОСТ Н. В. Максимовой за участие в обсуждении результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Лебедева И. П., Лазарев Д. Г., Дошлов О. И., Лубинский М. И., Лебедева Н. П. // В мире научных открытий. 2009. № 5. С. 25–29.
- 2 Беренц А. Д., Меньшиков В. А. // Хим.пром-сть. 1993. № 5. С. 19–23.
- 3 Мухина Т. Н., Лесохина Г. Ф., Колесникова Т. А., Цеханович М. С. Состав и переработка тяжелых смол пиролиза: тематический обзор. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1979. 77 с.

- 4 Цеханович М. С. Нефтепереработка и нефтехимия. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1974. 56 с.
- 5 SDBSWeb: <http://riodb01.libbase.aist.go.jp/sdbs/>(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, date of access).
- 6 Думский Ю. В. Нефтеполимерные смолы. М.: Химия, 1988. 312 с.
- 7 Думский Ю. В., Но Б. И., Бутов Г. М. Химия и технология нефтеполимерных смол. М.: Химия, 1999. 312 с.