

УДК 693.542.4

РАСШИРЕНИЕ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРОВ

канд. техн. наук А.П. ШВЕДОВ, канд. хим. наук, доц. С.Ф. ЯКУБОВСКИЙ,
А.В. ЗУБОВА

(Полоцкий государственный университет)

Рассмотрен состав и объёмы нафталинсодержащих продуктов тяжёлых смол пиролиза. Проанализированы пути их использования в промышленности разных стран. Отмечено перспективное направление использования тяжёлых смол пиролиза – синтез суперпластификаторов для бетонных смесей.

Проведенный краткий обзор путей переработки тяжёлой смолы пиролиза показывает, что в настоящее время разработано большое число способов рационального использования смол пиролиза. При этом ряд способов уже внедрён в химической промышленности, а ряд из них прошел опытно-промышленные и лабораторные испытания. Однако поиски методов использования ТСП, не требующих больших энергетических затрат и сложного оборудования, всё ещё остаются актуальными и на сегодняшний день.

Введение. В настоящее время нефтехимический потенциал промышленно развитых стран определяется объёмами производства низших олефинов – этилена и пропилена.

Мировой спрос на этилен возрос до 111 млн. т в 2007 году и возрастет до 132 млн. т в 2011 [1], мощности по производству пропилена к 2011 году могут достигнуть 87 млн. т [2].

Основная часть этилена и пропилена получается на пиролизных установках. Структура сырьевой базы пиролизного сырья в мире достаточно консервативна: существенной является доля жидких видов сырья – прямогонного бензина и газойля, однако в последнее время увеличивается использование сжиженных газов.

В связи с трудностями, связанными с поступлением различных видов сырья, и вследствие возможных частых изменений в сырьевой базе в последнее время развивается тенденция к строительству пиролизных установок, приспособленных к переработке различных видов сырья.

Продуктами пиролиза являются газообразные (этилен, пропилен, водород, метан, фракция C₄) и жидкие продукты – пироконденсат и тяжёлая смола пиролиза (t > 200 °С), содержание которой в жидких продуктах пиролиза составляет около 20 %.

Тяжёлая смола пиролиза (ТСП) представляет собой смесь конденсированных алкил- и алкенилароматических углеводородов с двумя и более циклами, содержат также олигомеры алкенилароматических углеводородов, асфальтены и другие высокомолекулярные соединения. При этом установлено, что тяжёлые смолы, образующиеся при пиролизе разного углеводородного сырья, имеют близкие характеристики, такие как плотность, элементарный и групповой составы. Основным компонентом этих углеводородов являются бициклические и трициклические ароматические углеводороды и углеводороды, содержащие большее число циклов – от 51 до 67 %, а также смол и асфальтенов – от 24 до 39 %

Основная часть. Сравнение группового состава тяжёлых смол пиролиза газообразного сырья, бензина прямой перегонки и атмосферного газойля показало ухудшение качества тяжёлых смол для атмосферного газойля, по содержанию ароматических углеводородов, асфальтенов и смол по сравнению с ТСП бензиновых фракций (табл. 1).

Таблица 1

Сравнительные характеристики ТСП различных видов сырья
в условиях этиленового режима

Показатель	Углеводородные газы	Бензин	Атмосферный газойль
Плотность ρ_{420} , кг/м ³	1044,5	1076,5	1096,5
Коксуемость, %	3,8	15,1	19,6
Групповой углеводородный состав, %:			
- алканы-нафтены	6,6	1,9	–
- ароматические углеводороды	59,2	68,1	57,8
- смолистые вещества	23,7	19,4	21,8
- асфальтены	10,5	10,6	20,3

Содержание серы, %	0,83	0,41	0,72
--------------------	------	------	------

В таблице 2 приведена техническая характеристика тяжёлой смолы пиролиза дизельной фракции. Из таблицы видно, что в ТСП содержится много ароматических углеводородов, они имеют высокий индекс корреляции (120...140), низкую коксуемость (10...12 %), высокую плотность (1040...1080 кг/м³).

Таблица 2

Техническая характеристика тяжёлой смолы пиролиза дизельной фракции

Название показателей	Значение показателя	Методика измерений
Плотность при 20 °С, г/см ³ , не менее	1,0 для «А» и 1,04-1,07 для «Б»	ГОСТ 3900, ASTM D 1298
Температура застывания, °С, не выше	5	ГОСТ 20287, ASTM D 97
Объёмная доля фракции, перегоняющейся при 200 °С, %, не более	10	ГОСТ 2177, ASTM D 86
Вязкость кинематическая при 50 °С, мм ² /с, не более	22 для «А» и 80 для «Б»	ГОСТ 33, ASTM D 445
Температура начала кипения, °С, не ниже	150	ГОСТ 2177, ASTM D 86
Коксуемость (коксовое число), %, не более	14...25	ГОСТ 8852 (на аппарате ЛНК), ASTM D 189, 4530, ASTM D 524 (Венгрия) на аппарате
Массовая доля серы, %, не более	0,6	ГОСТ 1437, ASTM D 1552, 2622, 4294, ASTM D 3120-96 (Венгрия)
Массовая доля воды, %, не более	0,5	ГОСТ 2477, ASTM D 95
Зольность, %, не более	0,05	ASTM D 482
Массовая доля ионов натрия, %, не более	0,01 для «А» и 0,005 для «Б»	ASTM D 1338
Массовая доля механических примесей на бумажном фильтре, %, не более	Не нормируется	ГОСТ 6370

В тяжёлой смоле пиролиза идентифицированы индивидуальные углеводороды, которые концентрируются в узких фракциях ТСП, данные об этом представлены в таблице 3.

Таблица 3

Фракционный состав ТСП

Температура выкипания фракции, °С	Основной компонент
215...22	Нафталин (90 %)
240...245	1-Метилнафталин (54 %) + 2-метилнафталин (35 %)
245...250	Дифенил (21%)
270...275	Аценафтен (54%)
290...295	Флуорен (54%)

Анализ фракции, полученной из ТСП пиролиза смешанного сырья, позволил авторам работы [3] установить суммарный групповой состав фракции, выкипающей в пределах 200...250 °С (табл. 4).

Таблица 4

Групповой состав ТСП

Компонент	Содержание масс. %
1	2
Алкилбензолы	3,42
Алкенилбензолы	1,03
Нафталины:	71,86
- нафталин	27,00
- метилнафталины	31,10

- деметил, -этилнафталины	12,22
- алкилнафталины C13 и выше	1,54

Окончание таблицы 4

1	2
Индены	11,30
Инданы (тетралины)	5,47
Ифенилы	1,9
Парафины	0,69
Остальные	4,84

Как показывают вышеприведенные данные, во фракции преобладают производные нафталина, на втором месте индены $C_{10}H_{10}$ и $C_{11}H_{12}$. Присутствие инденов имеет большое значение при выборе путей переработки ТСП. С одной стороны, индены – ценные мономеры при получении нефтеполимерных смол, с другой – они мешают выделению нафталина из-за нежелательной в этом случае полимеризации при повышенных температурах, а также из-за их способности образовывать азеотропные смеси с нафталином.

Изучение состава фракции 250...350 °С тяжелой смолы пиролиза бензина [4] показывает, что исследуемая фракция представляет собой смесь большого количества веществ, многие из которых не идентифицированы, и ни одно из соединений не содержится в значительном количестве.

Таким образом, тяжелая смола пиролиза характеризуется сложным химическим составом, наличием большого числа высококипящих конденсированных ароматических углеводородов с алкильными заместителями, термически стойких олигомеров ароматического характера. Наличие в ТСП высокоароматизированных углеводородов с ненасыщенными связями, а также таких углеводородов, как нафталин и его гомологи, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен и их метилпроизводные, превращают тяжелую смолу пиролиза в ценное сырьё для производства кокса, технического углерода, пека, вяжущих и других продуктов.

В литературе имеются многочисленные сообщения по методам рационального использования тяжелой смолы пиролиза [5, с. 212]. Первые предложения по переработке тяжелой части смол пиролиза, основанные на экспериментальных проработках, были сделаны А.В. Воль-Энштейном и А.А. Кричко [6, с. 161 – 165], которые предлагали подвергать лёгкие жидкие продукты пиролиза гидрогенизационной обработке с последующим выделением из гидрогенизатора ароматических углеводородов C_6-C_8 , нафталина, антрацена, фенотрена и растворителей.

Несколько позднее авторы работ [7] предложили использовать ТСП для получения товарного нефтяного нафталина. Для этой цели должна использоваться широкая нафталиновая фракция, выкипающая в пределах 205...230 °С. Извлечение нафталина по схеме: дистилляция – кристаллизация – центрифугирование (прессование) с последующей очисткой серной кислотой, даёт возможность получить высококонцентрированный нафталин, соответствующий ГОСТу.

Авторы работы [7] предлагают решить и проблему выделения нафталина из ТСП последовательным осуществлением следующих этапов переработки: разделение ТСП на дистиллят и пек в процессе однократного испарения; выделение фракции 190...270 °С на двухколонном агрегате в виде головного продукта второй колонны; гидрогенизационная очистка от ненасыщенных углеводородов; гидродеалкилирование гомологов индана.

Анализ работы [8] установок пиролиза нефтяных фракций позволил выявить, что в колонне первичного фракционирования и в бензиновой колонне может быть отобрана промежуточная фракция ТСП, которая содержит, в зависимости от точки отбора, от 30 до 55 % масс. нафталина.

Применяя метод неравновесного осаждения, авторы работы [9] повысили содержание нафталина в промежуточной фракции до 75...85 %. При последующем охлаждении, кристаллизации раствора в неполярном растворителе и фильтровании был получен твёрдый нафталин, отвечающий товарному продукту третьего сорта.

В настоящее время известно около 10 проработанных направлений использования тяжелой смолы пиролиза нефтяного сырья. К направлениям, реализованным в промышленности, следует отнести процессы коксования ТСП с получением технического углерода и кокса, использование ТСП в качестве котельного топлива и получение тёмной нефтеполимерной смолы [8, 9]. Ряд направлений использования ТСП испытан на опытных и опытно-промышленных установках – это процессы гидрирования и окисления ТСП с получением нафталина, тетралина, алкилнафталинов, тёмной нефтеполимерной смолы, полициклических ароматических углеводородов, процессы гидрогенизации с получением компонентов реактивного топлива [10 – 12]. В лабораторных условиях проработаны процессы гидрокрекинга, изомериза-

ции, гидрирования и алкилирования ТСП с получением углеводородов ряда бензола, адамантов, специальных масел и присадок [10].

Повышенная, по сравнению с моноциклическими ароматическими углеводородами, реакционная способность полициклических углеводородов позволяет применять их для получения полимерных материалов при реакции с формальдегидом [13]. Алкилпроизводные полициклических углеводородов могут выступать в качестве сырья для получения пластификаторов и специфических поверхностно-активных веществ. Так, в работе [13] приводятся результаты синтеза пластификатора для поливинилхлорида на основе толуола и алкилнафталиновой фракции, который по своим свойствам не уступает известным пластификаторам.

Реакция взаимодействия алкилпроизводных полициклических углеводородов с малеиновым ангидридом положена в основу получения поверхностно-активного вещества из смолы пиролиза [14, 15]. Для этого смолу пиролиза вначале нагревают с малеиновым ангидридом, а потом полученный продукт сульфатируют концентрированной серной кислотой с последующей нейтрализацией сульфомассы щелочными агентами.

В целях расширения сырьевой базы и снижения загрязнения окружающей среды авторы работы [15] предлагают использовать ТСП в качестве одного из компонентов битумных вяжущих, а также при получении битумно-полимерных композиций, используемых в строительстве при изготовлении и ремонте крыш [16].

Увеличение мощности этиленовых установок, изменение структуры сырья пиролиза в сторону его утяжеления, ужесточение режима процесса, а также повышение спроса на индивидуальные и полициклические углеводороды обуславливают поиски технологических путей переработки ТСП для получения и чистых химических веществ. Как показывают расчёты, это направление переработки смол пиролиза экономически целесообразно только в случае их комплексной химической переработки на крупнотоннажных установках. При этом наряду с индивидуальными углеводородами можно получать сырьё для нефтеполимерных смол, технического углерода и кокса. Для очистки и стабилизации соединений, входящих в состав тяжёлой смолы и её фракций, применяют процессы термической и термоокислительной полимеризации, гидрирования и гидрогенизационной очистки. Для увеличения выхода ароматических углеводородов разработаны процессы термо- и гидрокрекинга.

Процессам переработки ТСП с целью получения индивидуальных полициклических соединений благоприятствует и тенденция в увеличении выработки тяжёлой смолы пиролиза в результате перехода на пиролиз газойлевых фракций. Однако наличие в составе ТСП растворённых высокомолекулярных полимеров, реакционноспособных непредельных соединений, асфальтенов, карбоидов и их сложный химический состав требуют разработки специальных способов очистки и выделения из них индивидуальных компонентов. Чистые соединения или товарные концентрированные фракции соединений выделяют главным образом ректификацией.

Разработан и успешно проверен на опытно-промышленной установке процесс окислительной переработки ТСП [16]. Алкилнафталиновая фракция, получаемая в этом процессе, содержит 60...80 % монометилнафталинов и является хорошим растворителем. Из этой фракции кристаллизацией, обработкой серной кислотой с последующей перегонкой с водяным паром, можно получить 2-метилнафталин и 1-метилнафталин. Ректификацией смеси полициклических углеводородов выделяют фракции, содержащие 35...45 % аценафтена или дифенила и флуорена.

Высокое содержание в смоле пиролиза нафталина, алкил- и алкилароматических углеводородов с двумя и более циклами послужило в последнее время основой для разработки способов получения пластифицирующих добавок для бетонных смесей [17 – 22].

Заключение. Проведенный краткий обзор путей переработки тяжёлой смолы пиролиза показывает, что в настоящее время разработано большое число способов рационального использования смол пиролиза. При этом ряд способов уже внедрён в химической промышленности, а ряд из них уже прошёл опытно-промышленные и лабораторные испытания. Однако поиски методов использования ТСП, не требующих больших энергетических затрат и сложного оборудования, всё ещё остаются актуальными и на сегодняшний день. Отметим перспективное направление использования тяжёлых смол пиролиза, разрабатываемое в Полоцком государственном университете, – синтез суперпластификаторов для бетонных смесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брагинасий, О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность / О.Б. Брагинасий. – М.: Наука, 2003. – 556 с.
2. Васильев, М.Г. Основные тенденции развития зарубежной химической промышленности / М.Г. Васильев // Вести химической промышленности. – 2000. – № 1(13). – С. 34.

3. Исследование состава смолы пиролиза методом газовой хроматографии и хромато-масс-спектрографии / Е.Е. Кугучева [и др.] // Нефтехимия. – 1987. – № 6. – С. 854 – 857.
4. Определение состава тяжёлой смолы пиролиза методом хромато-масс-спектрографии и газожидкостной хроматографии / Н.А. Кудряшова [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1985. – № 5. – С. 33 – 34.
5. Переработка жидких продуктов пиролиза / А.Д. Беренц [и др.]. – М.: Химия, 1985.
6. Воль-Энштейн, А.Б. Производство бензола / А.Б. Воль-Энштейн, А.А. Кричко. – М.: Госхимиздат, 1962.
7. Получение стандартного нафталина из тяжёлых жидких продуктов пиролиза бензиновых фракций без применения концентрированной серной кислоты / В.М. Беднов [и др.] // Химия и химическая технология. – 1975. – № 9. – С. 98 – 100.
8. Выделение нафталина из тяжёлой смолы пиролиза / Г.Б. Лехова [и др.] // Химическая промышленность. – 1990. – № 3. – С. 140 – 142.
9. Покровская, С.В. Изучение возможностей получения нафталина из вторичного нефтехимического сырья. Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии. Ч. I. / С.В. Покровская, С.М. Ткачёв, С.Ф. Якубовский. – Гродно, 1997. – 207 с.
10. Переработка жидких продуктов пиролиза / А.Д. Беренц [и др.]. – М.: Химия, 1985. – 212 с.
11. Качество и эффективность использования углеводородного сырья в производстве технического углерода: матер. Всесоюз. науч.-техн. совещ., Омск, 13 – 15 марта 1984 г. / А.Д. Беренц [и др.]. – М., 1984. – С. 19 – 25.
12. Соколов, В.З. Инден-кумароновые смолы / В.З. Соколов. – М.: Металлургия, 1978. – 65 с.
13. Мощинская, Н.К. Полимерные материалы на основе ароматических углеводородов и формальдегида / Н.К. Мощинская. – Киев: Техника, 1970. – 256 с.
14. Использование малеинового ангидрида при синтезе ПАВ на основе ТСП / В.В. Сасковец [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1993. – № 4. – С. 24 – 26.
15. Сасковец, В.В. Влияние фракционного состава ТСП на свойства полученных ПАВ / В.В. Сасковец, Н.В. Кожарская, Е.Я. Гамбург // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1992. – № 11. – С. 25 – 27.
16. Csikos R., Farkas L., Peter M. // Rapa a Uhlie. – 1975. – V. 17, № 9. – С. 509 – 512.
17. Калмыков, Л.Ф. О возможности утилизации отработанной серной кислоты / Л.Ф. Калмыков, С.Ф. Якубовский // Охрана окружающей среды. – 1985. – № 4. – С. 69 – 71.
18. Новый суперпластификатор для бетонных смесей // Химические добавки для бетонов / Л.Ф. Калмыков [и др.]. – М., 1987. – С. 55 – 63.
19. Способы получения пластификатора: а.с. 1045567 СССР, МКИ С07С 139/06; С11Д 3/34 / Л.Ф. Калмыков, Г.Н. Леонтьев, А.П. Шведов, З.Е. Гандман, С.Ф. Якубовский, А.Г. Тухто, В.И. Чайков (СССР). – № 3362870/23-04; заявл. 30.09.81.
20. Способ получения пластификатора для цементных систем: а.с. 1340062 СССР, МКИ С07С 139/06, С04В 24/16 / Л.Ф. Калмыков А.П. Шведов, В.Г. Тетерук, Н.С. Пошенько В.М. Дмитриев, И.П. Шведов, В.Я. Боровко, С.Ф. Якубовский, В.И. Лукашевич (СССР). – № 3929519/31-04; заявл. 17.07.85.
21. Способ получения пластификаторов для бетонных смесей: а.с. 1340063, МКИС07С 139/06; С04В24/16 / А.П. Шведов, Л.Ф. Калмыков, В.Г. Тетерук, В.М. Дмитриев, И.П. Шведов, А.А. Артюх, В.В. Сасковец, В.В. Коньков (СССР). – № 3929642/31-04; заявл. 17.07.1985.
22. Беренц, А.Д. Безотходная технология переработки побочных продуктов этиленовых производств / А.Д. Беренц, В.А. Меньшиков // Химическая промышленность. – 1993. – № 5. – С. 19 – 23.

Поступила 18.10.2007