

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 543.544:547.652

**ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОСТАВА ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА
ЗАВОДА «ПОЛИМИР» ОАО «НАФТАН»****Е.В. КАЗАК***(Представлено: канд. хим. наук, доц. С.Ф. ЯКУБОВСКИЙ; канд. техн. наук Ю.А. БУЛАВКА)*

Демонстрируются результаты хроматографического анализа состава тяжелой смолы пиролиза завода «Полимир» ОАО «Нафтан», характеризуемая высокой степенью ароматичности и уникальностью индивидуального химического состава. Рассмотрены основные направления применения компонентов фракций тяжелой смолы пиролиза в различных отраслях нефтехимической промышленности.

Одним из жидких побочных продуктов пиролиза углеводородного сырья является тяжелая смола пиролиза (ТСП) – это углеводородная фракция с температурой кипения выше 170°C. По литературным данным, выход тяжелой смолы пиролиза составляет 6...8% от массы газообразных продуктов пиролиза. Только в России производство тяжелой смолы пиролиза составляет от 243 000 до 325 000 тонн в год [1]. В Республике Беларусь, в частности, на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан» объемы выработки тяжелой смолы пиролиза достигают 12000...16000 тонн в год. Вопрос рационального использования ТСП остро актуален в связи с приближением крупной реконструкцией и модернизацией завода, одной из целей которой является увеличение мощности предприятия, что приведет к увеличению количества побочных продуктов и обострению проблем, связанных с их сбытом.

Целью работы является хроматографический анализ группового и индивидуального состава тяжелой смолы пиролиза производства завода «Полимир» ОАО «Нафтан» и исследование возможных направлений применения компонентов, входящих в состав ТСП для получения высококачественной и востребованной продукции.

Методы исследований. Выполнена разгонка ТСП производства завода «Полимир» ОАО «Нафтан» по Энглеру по ГОСТ 2177-82 на три жидкие углеводородные фракции: н.к. ...180 °С; 180...210 °С, 210...230 °С; твердый остаток – пек. Исследование состава трех жидких фракций тяжелой смолы пиролиза проведено методом газожидкостной хроматографии по СТБ 1561-2005 (ASTM D 2360-04), позволяющей с высокой точностью идентифицировать ингредиенты сложной смеси и приблизительно, по площади пиков, оценить их количественное содержание.

Результаты и их обсуждение. В результате фракционной разгонки ТСП по Энглеру выход фракций: н.к. ...180 °С составил 1,89% масс., фр. 180...210°C – 18,76% масс., фр. 210...230 °С – 14,45% масс. и полутвердого неперегоняющегося остатка полимерной природы *пека* – 64,9% масс. Таким образом, ТСП производства завода «Полимир» ОАО «Нафтан» содержит около 35% жидкого концентрата, что составляет около 5,6 тыс. тонн в год.

В таблице 1 представлены данные по групповому углеводородному составу отдельных фракций тяжелой смолы пиролиза, произведенной на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан», данные получены анализом результатов газожидкостной хроматографии каждой фракции.

Таблица 1 – Группой углеводородный состав отдельных фракций тяжелой смолы пиролиза

Группы углеводородов	Фракции тяжелой смолы пиролиза, в % масс.			
	н.к. ...180 °С	180...210 °С	210...230 °С	суммарная фракция (н.к. ...230 °С), жидкий концентрат
Парафины	2,04	0,94	0,43	0,79
Изопарафины	10,96	13,29	14,04	13,47
Ароматика	62,82	66,30	70,47	67,82
Нафтены	7,30	5,26	1,94	4,00
Олефины	13,09	5,26	3,43	6,70
Неизвестные	3,79	5,64	9,69	7,22

Таким образом, жидкий концентрат тяжелой смолы пиролиза представляют собой смесь различных групп углеводородов, в первую очередь ароматических, как моноциклических, так и полициклических. Также во всех фракциях присутствуют изопарафины, непредельные, нафтеновые и парафиновые

углеводороды. Значительную долю представляют неидентифицированные компоненты. В жидком концентрате тяжелой смолы пиролиза завода «Полимир» ОАО «Нафтан» идентифицировано более 225 индивидуальных веществ.

В суммарной фракции ТСП н.к. ...230 °С присутствуют в небольшом количестве до 0,8% масс. парафиновые углеводороды от пентана (C₅H₁₂) до гексадекана (C₁₆H₃₄), замечено, что н-алканы сконцентрированы преимущественно во фракции н.к. ...180 °С.

Циклоалканов в четыре раза больше по массовому содержанию, чем н-алканов, и они также сосредоточены во фракции н.к. ...180 °С. Обнаружено более 60 представителей нафтеннов, преобладают: 1-метил-транс-4-изопропилциклогексан (0,33% масс.), н-бутилциклогексан (0,30% масс.), метилциклопентан (0,23% масс.), циклогексан и метилциклогексан по 0,03% масс. каждого.

Общее содержание непредельных углеводородов во фракции ТСП, выкипающей до 230 °С составляет 6,70 % масс., они, так же как парафины и нафтены, сосредоточены во фракции ТСП н.к. ...180 °С.

Второе ранговое место по массовому содержанию занимают изопарафиновые углеводороды, около 13,47% масс. жидкого концентрата. Идентифицировано более 80 представителей изопарафинов: 2,5-диметилгектан (0,19% масс.); 2,4-диметилпентан (0,18% масс.); 3-этилнонан (0,17% масс.); 5-метилнонан (0,09% масс.); 2,2,3-триметилпентан (0,09% масс.); по 0,05% масс. 3-метилгексана; 2,5-диметилгексана; 2,4-диметилгексан; 2,4-диметилгектан.

Среди всех групп углеводородов лидируют по содержанию (около 68% масс.) в жидком концентрате ТСП ароматические углеводороды сложного химического состава. Обнаружено более 75 представителей этой группы и их содержание растет с утяжелением фракционного состава ТСП.

В таблице 2 приведены основные индивидуальные ароматические компоненты, входящие в состав жидкого концентрата тяжелой смолы пиролиза, выкипающего до 230 °С.

Таблица 2 – Индивидуальный состав ароматических углеводородов отдельных фракций ТСП

№ п/п	Индивидуальный ароматический углеводород	Фракции тяжелой смолы пиролиза, в % масс.			
		н.к. ...180 °С	180...210 °С	210...230 °С	н.к. ...230 °С
1	нафталин	2,98	14,97	23,91	18,00
2	1-метил-2-изопропилбензол	4,16	13,69	9,28	11,36
3	2-метилнафталин	0,44	2,62	7,53	4,52
4	4-метилиндан	1,23	4,03	4,91	4,24
5	1-метил нафталин	0,3	1,69	5,24	3,08
6	1-метил-3-изопропилбензол	1,19	3,02	1,35	2,23
7	н-пентилбензол	–	1,48	1,98	1,61
8	2,3-дигидроинден	8,12	1,25	0,74	1,41
9	трет-бутилбензол	1,03	1,88	0,37	1,21
10	1,2,3-триметилбензол	0,62	1,56	0,51	1,08
11	1-метил-3-н-пропилбензол	0,54	1,4	0,59	1,02
12	1,2,4-триметилбензол	0,69	1,49	0,45	1,02
13	бифенил	0,08	0,49	1,63	0,94
14	2-метилиндан	0,19	0,85	1,11	0,92
15	1,3-диметил-4-этилбензол	0,38	1,12	0,71	0,91
16	толуол	9,25	0,68	–	0,86
17	бензол	11,34	0,34	–	0,79
18	1,2-диметил-3-этилбензол	4,09	0,75	0,19	0,70
19	1-метил-2-этилбензол	0,65	1,06	0,22	0,69
20	1,3-диметил-2-этилбензол	3,75	0,84	0,05	0,67
21	1,2-диметил-4-этилбензол	0,19	0,69	0,71	0,67
22	1,3-диизопропилбензол	0,45	0,48	0,69	0,56
23	5-метилиндан	0,12	0,5	0,68	0,55
24	1-метил-3-этилбензол	0,57	0,76	0,18	0,51
25	1,8-диметилнафталин	0,06	0,22	0,8	0,45
26	1,3-диметил-5-этилбензол	0,21	0,51	0,25	0,39
27	1-метил-4-н-пентилбензол	0,03	0,27	0,48	0,34
28	1,4-диметилнафталин	0,08	0,17	0,58	0,33
29	1,4-диметил-2-этилбензол	0,13	0,4	0,21	0,31
30	1-метил-4-н-пропилбензол	0,18	0,41	0,19	0,31

№ п/п	Индивидуальный ароматический углеводород	Фракции тяжелой смолы пиролиза, в % масс.			
		н.к. ...180°C	180...210°C	210...230°C	н.к. ...230°C
31	1-метил-4-трет-бутилбензол	1,72	0,27	0,13	0,29
32	1,2,3,5-тетраметилбензол	0,3	0,34	0,22	0,29
33	трет-1-бутил-3,5-диметилбензол	1,46	0,27	0,14	0,28
34	1,3,5-триметилбензол	0,31	0,45	0,05	0,28
35	2,6-диметилнафталин	0,08	0,12	0,48	0,27
36	м-ксилол	1	0,38	0,02	0,27
37	2-метилбутилбензол	0,1	0,23	0,33	0,26
38	о-ксилол	0,64	0,36	0,02	0,24
39	н-гексилбензол	0,03	0,32	0,15	0,23
40	1-метил-4-этилбензол	0,25	0,34	0,09	0,23
41	1,2,4,5-тетраметилбензол	0,01	0,38	0,06	0,23
42	2,3-диметил нафталин	0,04	0,09	0,39	0,21
43	1-метил-3-н-бутилбензол	0,06	0,23	0,2	0,21
44	пентаметилбензол	0,06	0,15	0,28	0,20
45	этилбензол	0,71	0,24	0,06	0,19
46	1-метил-2-н-пропилбензол	0,09	0,23	0,1	0,17
47	1,2-диизопропилбензол	–	0,16	0,18	0,16
48	1-этил-2-н-пропилбензол	0,11	0,17	0,15	0,16
49	н-пропилбензол	0,21	0,24	0,03	0,15
50	2,7-диметилнафталин	0,01	0,08	0,25	0,15
51	1,3-диметилнафталин	0,01	0,07	0,23	0,13
52	п-ксилол	0,44	0,16	0,03	0,12
53	трет-1-бутил-4-этилбензол	0,01	0,11	0,14	0,12
54	1,5-диметилнафталин	0,01	0,05	0,21	0,11
55	1,3-диэтил бензол	0,28	0,08	0,11	0,10
56	1,3-дипропилбензол	0,01	0,05	0,17	0,10
57	1,2,4-триэтилбензол	0,05	0,1	0,09	0,09
58	н-бутилбензол	0,05	0,13	0,05	0,09
59	н-октилбензол	0,01	0,01	0,16	0,07
60	α-метилбифенил	0,01	0,11	0,03	0,07
61	1,3,5-триэтилбензол	–	0,07	0,08	0,07
62	1,4-диэтилбензол	1,24	–	–	0,07
63	1,4-диизопропилбензол	0,03	0,07	0,06	0,06
64	1-этил-4-изопропилбензол	0,08	0,09	–	0,05
65	1,2-диэтилбензол	0,02	0,07	0,01	0,04
66	изопропилбензол	0,03	0,05	0,02	0,04
67	н-нонилбензол	0,01	0,01	0,07	0,03
68	1-метил-4-изопропилбензол	0,01	0,04	0,03	0,03
69	н-гептилбензол	0,02	0,02	0,05	0,03
70	трет-1-бутил-2-метилбензол	0,02	0,05	0,01	0,03
71	изопентилбензол	–	0,02	–	0,01
72	втор-бутилбензол	–	–	0,02	0,01
73	втор-пентилбензол	0,05	–	0,01	0,01
74	1,2,3,4-тетрагидронафталин	0,03	–	–	<0,01
75	изобутилбензол	0,02	–	–	<0,01

Таким образом, основным компонентом жидкого продукта тяжелой смолы пиролиза, выкипающего до 230 °С, является нафталин и его алкилпроизводные (метилнафталины и диметилнафталины), общее содержание которых более 27,3% масс.

Нафталин является ценным сырьем для химической промышленности, используется для синтеза моно- и полисульфокислот, нитрозамещенных и многочисленных продуктов их дальнейшей переработки, в производстве фталевого ангидрида, применяется для получения красителей и взрывчатых веществ, сефина, в медицине и др. [2–5]. Выход нафталина на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан» из фракции ТСП, выкипающей до 230 °С, может составить около 1000 тонн в год.

Метилнафталины применяют как инсектициды, растворители и исходные вещества в синтезе красителей, для получения сульфокислот моно- и диметилнафталинов, используемых как поверхностно-активные вещества (ПАВ), кроме того:

- *2-метилнафталин* является ценным сырьем для производства синтетического витамина К₃ (2-метил-1,4-нафтохинона, менадиона), который широко используется в медицине как препарат для повышения свертываемости крови и обладает более высокой антигеморрагической активностью по сравнению с природными витаминами К₁ и К₂ [6]. Следует заметить, что промышленный синтез витамина К₃ осуществляют из 2-метилнафталина получаемого путем перегонки каменноугольной смолы;

- *1-метилнафталин* является эталоном при определении цетанового числа дизельного топлива (для 1-метилнафталина принято равным нулю);

- *1,4-диметилнафталин* применяется для подавления прорастания картофеля и овощей (100 мг/кг);

- *2,6-диметилнафталин* окисляют в 2,6-нафталиндикарбоновую кислоту, применяемую в производстве полиэфиров и полиамидов.

Теоретический выход 2-метилнафталина из жидкого продукта ТСП может достигать 250 тонн в год; 1-метилнафталина – 170 тонн в год; 1,4-диметилнафталина – 18 тонн в год; 2,6-диметилнафталина – около 15 тонн в год.

Следует также обратить внимание на цимолы жидкого продукта ТСП, которые могут найти широкое применение для синтеза крезолов, высокоэффективных антиоксидантов, фталевых кислот (преимущественно изофталевой и терефталевой кислот), ароматизаторов и др. [6]. Использование цимолов в нефтехимическом синтезе позволяет расширить сырьевую базу получения алкилароматических углеводородов, предполагающее к тому же замену бензола на менее дефицитный толуол [7; 8]. Теоретический выход цимолов из фракции ТСП, выкипающей до 230 °С может составить: для *1-метил-2-изопропилбензола* около 630 тонн в год; *1-метил-3-изопропилбензола* – около 125 тонн в год; *1-метил-4-изопропилбензола* – около 2 тонн в год.

Индан (*2,3-дигидроинден*) является исходным веществом для синтеза 2-, 4- и 5-инданолов, которые используются при получении лекарственных средств [5]. Теоретический выход индана из жидкой фракции может достигать 80 тонн в год.

Трет-бутилбензол является исходным соединением при получении ценных душистых веществ, а также применяется как растворитель и сырье для алкилполистиролов [5]. Потенциально возможно организовать производство из жидкого продукта ТСП трет-бутилбензола до 68 тонн в год.

Псевдокумол (*1,2,4-триметилбензол*) применяют в производстве тримеллитовой кислоты и ее ангидрида, псевдокумидина, витамина Е [5]. Теоретический выход 1,2,4-триметилбензола из жидкой фракции может быть более 55 тонн в год.

Бифенил применяется как прекурсор в синтезе полихлорированных дифенилов, а также других соединений, используемых как эмульгаторы, инсектициды и красители [5]. Возможно выделение из жидкого продукта ТСП около 50 тонн бифенила в год.

Важнейшими сырьевыми компонентами нефтехимического производства являются *бензол* и *толуол*. *Бензол* применяется в основном в производстве этилбензола, кумола и циклогексана. На основе бензола получают различные полупродукты (сульфо-, нитро-, галоген-, алкил-, арил-, ацетилбензолы и др.), используемые в дальнейшем для получения синтетических каучуков, пластмасс, синтетических волокон, красителей, ПАВ, инсектицидов, лекарственных веществ [3]. *Толуол* применяется для производства бензола, бензойной кислоты, нитротолуолов (в том числе тринитротолуола), толуилендиизоцианатов (через динитротолуол и толуилендиамин) бензилхлорида и других органических веществ. *Толуол* является растворителем для многих полимеров, входит в состав различных товарных растворителей для лаков и красок, является компонентом высокооктанового моторного топлива [3]. Бензол может быть получен каталитическим гидродеалкилированием алкилароматических углеводородов, входящих в состав жидкого продукта ТСП: гемеллитола (*1,2,3-триметилбензола*), псевдокумола (*1,2,4-триметилбензола*), мезитилен (*1,3,5-триметилбензол*), *ксилолов*, *толуола* и др.

Остаток разгонки ТСП целесообразно использовать как сырье для производства пеков и углеродных волокон с применением каталитических процессов на основе реакций поликонденсации [9].

Заключение. Результаты хроматографического анализа состава тяжелой смолы пиролиза завода «Полимир» ОАО «Нафтан» позволили установить, что жидкий концентрат ТСП представляет собой смесь различных групп углеводородов, преимущественно ароматических (основным компонентом ароматики является нафталин и его алкилпроизводные) и имеются различные пути рациональных и эффективных способов дальнейшего квалифицированного использования индивидуальных углеводородов ТСП в производстве каучуков, пластмасс, волокон, красителей, ПАВ, растворителей, инсектицидов, лекарст-

венных веществ и др. Абсолютные количества определенных веществ достаточно велики, потенциально возможно в промышленном масштабе организовать их извлечение из ТСП в чистом виде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nakamura, D.N. Global ethylene capacity increases slightly in 06 / D.N. Nakamura // Oil and Gas Journal. – 2007. – Vol. 105, № 27. – P. 45–48.
2. Якубовский, С.Ф. Сравнительная оценка растворяющей способности углеводородов и спиртов по отношению к нафталину / С.Ф. Якубовский, Ю.А. Булавка, Е.В. Казак // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Серия В, Промышленность. Прикладные науки. – 2016. – № 3. – С. 160–163.
3. Соколов, В.З. Производство и использование ароматических углеводородов / В.З. Соколов, Г.Д. Харлампович. – М. : Химия, 1980. – 336 с.
4. Гуревич, Д.А. Фталевый ангидрид / Д.А. Гуревич. – М. : Химия, 1968. – 233.
5. Доналдсон, Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда: пер. с англ. / Н. Доналдсон. – М.: Госхимиздат, 1963. – 656 с.
6. Шнайдман, Л.О. Производство витаминов / Л.О. Шнайдман. – М. : Пищевая промышленность, 1973. – 439 с.
7. Perego, C. Recent advances in the industrial alkylation of aromatics: New catalysts and new processes / C. Perego, P. Ingallina // Catalysis Today. – 2002. – V. 73. – P. 3–22.
8. Internal versus external surface active sites in ZSM-5 zeolite Part 2: Toluene alkylation with methanol and 2-propanol catalyzed by modified and unmodified H₃PO₄/ZSM-5 / M. Ghiaci [et al.] // Appl. Catalysis A: General. – 2007. – V. 316. – P. 32–46.
9. Основные направления использования нафталиновых фракций / А.В. Шарипов [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2012. – № 1. – С. 28–30.