

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА НА ВЫХОД И КАЧЕСТВО НАФТАЛИНА

© К. И. Трусов, Е. М. Осипёнок, А. И. Юсевич

Белорусский государственный технологический университет,
220006, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, д. 13А
E-mail: trusov2269@gmail.com

Поступила в Редакцию 23 февраля 2022 г.
После доработки 15 июля 2022 г.
Принята к публикации 15 июля 2022 г.

Тяжелую смолу пиролиза подвергали термической обработке в течение 6–8 ч при 250–270°C в автоклаве с мешалкой, после чего разделяли на дистиллят и кубовый остаток путем атмосферно-вакуумной перегонки. Дистиллят перегоняли повторно с выделением узких фракций: преднафталиновой (н.к–200°C), нафталиновой (200–230°C), метилнафталиновой (230–245°C), остаточной (245–340°C). Термическая обработка приводила к увеличению выхода нафталиновой фракции и содержания нафталина в ней при одновременном снижении концентрации непредельных соединений: моно- и бициклических алкенов и диенов, винилароматических углеводородов, индена и его гомологов, дигидронафталинов. Нафталин извлекали из нафталиновой фракции методом кристаллизации и очищали перекристаллизацией из этилового спирта. Благодаря термообработке смолы выход очищенного нафталина вырос вдвое, увеличилась его температура плавления на 0.4–0.7°C, снизился показатель окраски по иодной шкале на 18–19 единиц. После термообработки нафталин кристаллизовался не только из узкой нафталиновой фракции, но и из широкого дистиллята, отобранного при первичной перегонке тяжелой смолы пиролиза. Выход очищенного нафталина в этом случае был на 11.3–27.7 отн% ниже, но температура плавления на 0.3–0.6°C выше, чем при выделении из нафталиновой фракции. Наилучшие показатели по выходу и качеству нафталина были достигнуты после термообработки смолы при 260°C в течение 7 ч.

Ключевые слова: *тяжелая смола пиролиза; термополимеризация; дистилляция; кристаллизация; фильтрование; нафталин*

DOI: 10.31857/S0044461822050115, EDN: DJJOMV

Тяжелая смола пиролиза является крупнотоннажным побочным продуктом производства этилена и пропилена методом термического разложения нефтяного сырья [1]. Она содержит 8–15 мас% нафталина и такое же количество алкилнафталинов [1, 2], поэтому является перспективным источником этих продуктов.

Существующие способы получения нафталина предусматривают выделение нафталинсодержащей фракции из жидких продуктов пиролиза методом ректификации с последующей кристаллизацией из нее целевого вещества [3]. Дополнительное количество нафталина может быть получено путем деалкилирования метил- и диметилнафталинов, однако данный процесс требует высоких температур, проводится в

присутствии катализатора и характеризуется высоким расходом водорода [4].

В нафталиновой фракции, выделенной из продуктов пиролиза, присутствует значительное количество непредельных углеводородов. Они приводят к осмолению нафталина при хранении, а также являются причиной резкого запаха. Если такой нафталин использовать для производства фталевого ангидрида, то непредельные углеводороды будут отрицательно влиять на процесс окисления [5]. Кроме того, наличие непредельных соединений, склонных к полимеризации, усложняет ректификацию тяжелой смолы пиролиза.

На выход и качество нафталина может оказывать существенное влияние температурный диапазон ки-

пения нафталинсодержащей фракции, из которой он выделяется. Температура кипения чистого нафталина при 760 мм рт. ст. составляет 218°C.* Согласно источнику [1], нафталиновая фракция, получаемая при переработке жидких продуктов пиролиза, как правило, характеризуется интервалом температур кипения 200–230°C. Предлагается выделять более узкую фракцию 215–220°C, где содержание нафталина может достигать 96 мас%, однако при этом не учитываются потери нафталина с соседними фракциями. Так, согласно работе [6], содержание нафталина во фракции 225–245°C может составлять от 10 до 15 мас%. Очевидно, от температурного диапазона кипения нафталиновой фракции будут зависеть степень извлечения нафталина из тяжелой смолы пиролиза, количество примесей в целевом продукте и затраты на его очистку.

Простейшим методом выделения нафталина из нафталиновой фракции является кристаллизация с последующим фильтр-прессованием. Однако инден и его гомологи кристаллизуются вместе с нафталином, образуя смешанные кристаллы и загрязняя целевой продукт [7]. Нафталин высокой степени чистоты может быть получен азеотропной ректификацией нафталинового концентрата, например, с этиленгликолем [8], однако данный способ требует значительных энергетических затрат на испарение азеотропного агента и сушку кристаллического нафталина после его водной промывки.

Для удаления непредельных соединений применяют химическую очистку нафталиновой фракции, например, обработку серной кислотой [9]. Метод позволяет получать нафталин с температурой кристаллизации 79.5–79.7°C. Недостатком метода является образование нафталинсульфокислот, что приводит к потерям нафталина.

Уменьшить количество непредельных углеводородов в нафталиновой фракции можно также, подвергнув ее гидроочистке [10]. Недостатком такого способа является частичное гидрирование нафталина и высокий расход водорода. Кроме того, трудно избежать полимеризации реакционноспособных непредельных соединений при нагреве и образования углеродистых отложений на гетерогенном катализаторе.

Еще один вариант химической очистки нафталина заключается в каталитической полимеризации непредельных углеводородов тяжелой смолы пиролиза с последующим выделением узкой нафталино-

вой фракции 216–218.5°C ректификацией. Процесс полимеризации осуществляется в присутствии алюмокобальтмолибденового катализатора, CoO 2.0–6.0 мас% и MoO_3 10.0–18.0 мас% на носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Процесс ведут при температуре 180–280°C и давлении 0.6 МПа в течение 1–10 ч [11]. Как сообщается, в результате можно получить нафталин высокой степени чистоты с выходом около 90% от его потенциального содержания. Недостатками способа являются неизбежное снижение активности катализатора в процессе полимеризации и необходимость его периодической регенерации или замены, а также использование ректификации при выделении нафталина из продуктов реакции. Все это усложняет и удорожает технологический процесс.

В патенте [12] предложен способ получения высокоочищенного нафталина, включающий термическую обработку тяжелой смолы пиролиза без катализатора в реакторе автоклавного типа при температуре 200–300°C и давлении 0.1–1.0 МПа в течение 2–10 ч. Ненасыщенные соединения полимеризуются, и нафталиновую фракцию отделяют от высококипящих смол с помощью простой атмосферно-вакуумной перегонки. Полученный концентрат направляют на кристаллизацию и выделяют нафталин, имеющий температуру кристаллизации 72–79.8°C и цвет по иодометрической шкале <1–4 мг $\text{I}_2/100 \text{ см}^3$. Возможно также добавление пероксидных инициаторов, диеновых и винилароматических соединений к сырью для интенсификации процесса полимеризации. Однако в описании изобретения нет информации о фракционном составе тяжелой смолы пиролиза, условиях ее перегонки после термообработки, пределах выкипания дистиллята, выходе нафталина относительно его содержания в сырье, потерях целевого вещества с фильтратом, что не позволяет судить об эффективности предложенного способа получения нафталина. Кроме того, не приводятся сведения о выходе и свойствах кубового остатка дистилляции. Между тем образование кубового остатка может быть значительным, а его товарная ценность может сильно влиять на экономические показатели процесса получения нафталина в целом.

Ранее [13] нами были найдены оптимальные условия термической обработки и последующей перегонки тяжелой смолы пиролиза, позволяющие достичь максимального выхода кубового продукта — нефтеполимерной смолы, которая находит применение в качестве мягчителя и повысителя клейкости резиновых смесей в шинном производстве [14], а в перспективе может стать востребованным сырьем для получения более ценных светлых углеводородных смол [15, 16].

* Справочник химика. Т. 2 / Под ред. Б. П. Никольского. Л.: Химия, 1971. С. 810–811.

Попутно с нефтеполимерной смолой образуется дистиллят с высоким содержанием нафталина.

Цель настоящей работы — изучение возможности получения товарного нафталина, очищенного от непредельных соединений, при целевом производстве нефтеполимерной смолы из тяжелой смолы пиролиза.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования была выбрана тяжелая смола пиролиза завода «Полимир» ОАО «Нафтан» со следующими характеристиками: температура перегонки 3% объема — 195°C, плотность при 20°C — 1.045 г·см⁻³, массовая доля воды — 0.12%, массовая доля механических примесей — 0.0089%, иодное число — 58.8 г I₂/100 г, содержание серы — 0.037 мас%.

Термообработку тяжелой смолы пиролиза осуществляли в реакторе Rexo Engineering Co., Ltd, оборудованном лопастной мешалкой, наружным электрообогревом, встроенной петлей охлаждения и системой регулирования температуры и давления.

В реактор объемом 1000 мл загружали 700 мл тяжелой смолы пиролиза. Термообработку осуществляли при температурах 250–270°C, давлении 1–3 атм (изб.), частота вращения мешалки составляла 300 об·мин⁻¹. Время реакции варьировали от 6 до 8 ч. В таких условиях достигается максимальный выход нефтеполимерной смолы, как было показано в работе [13]. После завершения термообработки реакционную смесь охлаждали до 120°C и выгружали из реактора. Таким образом было получено три образца реакционных смесей: PC1 (250°C, 6 ч), PC2 (260°C, 7 ч), PC3 (270°C, 8 ч).

Реакционные смеси разделяли на низкомолекулярную часть (суммарный дистиллят, содержащий нафталин) и высокомолекулярную часть (кубовый остаток, представляющий собой нефтеполимерную смолу) перегонкой в вакууме при 10 мм рт. ст. и конечной температуре отбора дистиллята 190°C. При таких же условиях перегоняли и исходную тяжелую смолу пиролиза.

Суммарные дистилляты далее разгоняли на узкие фракции: преднафталиновую (<200°C), нафталиновую (200–230°C), метилнафталиновую (230–245°C), кубовый остаток (245–340°C).

Содержание нафталина во фракциях измеряли газохроматографическим методом. Хроматограммы записывали на приборе Хроматэк Кристалл 5000.2 (ЗАО СКБ «Хроматэк») с пламенно-ионизационным детектором, стальной капиллярной колонкой Restek MXT-1 (30 м × 0.53 м × 0.25 мкм), газ-носитель —

водород. Условия хроматографирования: температура испарителя 300°C, температура детектора 360°C, расход газа-носителя 102 мл·мин⁻¹, объем вводимой пробы 0.02 мкл, деление потока между колонкой и сбросом в атмосферу 1:50, температуру термостата с момента ввода пробы повышали от 35 до 190°C со скоростью 10 град·мин⁻¹.

Массовые коэффициенты чувствительности детектора по нафталину и его гомологам проверяли методом стандартных добавок и установили, что в анализируемых фракциях они близки к 1. Поэтому массовую долю нафталина определяли как отношение площади пика хроматографического отклика нафталина к суммарной площади хроматограммы.

Содержание общей серы в тяжелой смоле пиролиза, реакционных смесей и выделенных из них нафталиновых фракциях определяли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии* на приборе HORIBA SLFA-20.

Химический состав дистиллятных фракций тяжелой смолы пиролиза и реакционных смесей исследовали методом хроматомасс-спектрометрии на приборе Agilent 7890A/5975C (Agilent Technologies), оснащенном капиллярной колонкой HP-5MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), в режиме электронной ионизации с энергией ионизирующих электронов 70 эВ. Условия хроматографирования: температуру с момента ввода пробы повышали от 80 до 300°C со скоростью 10 град·мин⁻¹, затем выдерживали в течение 20 мин. Оценку содержания компонентов осуществляли методом внутренней нормализации без учета эффективности ионизации. Базовые линии при интегрировании хроматографических пиков проводили методом «от впадины к впадине». Идентификацию веществ проводили по базе масс-спектров Национального института стандартов и технологий США NIST 11.

ИК-спектры дистиллятов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 1202 (ООО «Инфраспек») в диапазоне волновых чисел 4000–600 см⁻¹. Жидкие образцы наносили на приставку многократного нарушенного полного внутреннего отражения. По интенсивностям соответствующих полос на ИК-спектрах оценивали содержание непредельных связей в образцах. Спектры нафталиновых фракций были записаны после отделения от них нафталина, выпавшего в осадок.

* ГОСТ 32139–2019. Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Сырой нафталин выделяли фильтрованием из суммарных дистиллятов реакционных смесей, а также из нафталиновых фракций дистиллятов исходной тяжелой смолы пиролиза и реакционных смесей. Каждую фракцию предварительно подогревали до полного растворения осадка нафталина, переносили в стакан и охлаждали при температуре 5°C в течение 2 ч. Выпавший нафталин отфильтровывали на воронке Бюхнера в вакууме, отжимая осадок стеклянной пробкой. Фильтрат собирали для анализа. Очистку сырого нафталина проводили перекристаллизацией из этилового спирта (ректификованный технический марки «Экстра М», ОАО «Бобруйский завод биотехнологий»).

О чистоте нафталина судили по температуре его плавления, которую определяли капиллярным методом* на приборе BUCHI B-540 Melting Point, откалиброванном по нафталину квалификации ч.д.а. (частное торговое унитарное предприятие «ЭКА-спец»), дополнительно перегнанному с водяным паром и перекристаллизованному из этилового спирта. За температуру плавления принимали температуру, при которой последняя твердая частичка уплотненного столбика вещества в капилляре переходила в жидкую фазу. Определение температуры кристаллизации** было затруднительно в масштабах лабораторного эксперимента из-за требуемой по методике большой навески образца. Газохроматографический метод был недостаточно чувствителен в определении микропримесей из-за перекрывания их хроматографических пиков хроматографическим пиком нафталина.

Дополнительно определяли окраску нафталина по иодной шкале.*** Готовили раствор нафталина в бензоле (х.ч., АО «База № 1 Химреактивов») концентрацией 0.05 г·мл⁻¹. Аликвоту раствора обрабатывали равным объемом концентрированной серной кислоты (ч.д.а., частное торговое унитарное предприятие «ЭКА-спец») и измеряли оптическую плотность кислотного слоя при $\lambda = 440$ нм на спектрометре для ультрафиолетовой и видимой областей спектра СФ-2000 (ООО «ОКБ Спектр»). Измеренную оптическую плотность сопоставляли с оптическими плотностями растворов сравнения, градуированных в единицах иодной шкалы.

* ГОСТ 18995.4–73. Продукты химические органические. Методы определения интервала температуры плавления.

** П. 6.2 ГОСТ 16106–2019. Нафталин коксохимический. Технические условия.

*** П. 5.9 ГОСТ 16106–82. Нафталин коксохимический. Технические условия.

Обсуждение результатов

После термообработки тяжелой смолы пиролиза выход дистиллятных фракций из нее уменьшался на 17.8–21.5 мас% за счет увеличения выхода остатка перегонки (табл. 1). При этом в суммарном дистилляте возрастала на 12.4–12.8 мас% доля нафталиновой и на 0.7–1.5 мас% — метилнафталиновой фракций при соответственном уменьшении количества преднафталиновой фракции и кубового остатка вторичной перегонки дистиллята. Одновременно увеличивалась концентрация нафталина в более легких фракциях и снижалась — в более тяжелых, что объясняется совокупным действием нескольких взаимосвязанных факторов: термополимеризацией летучих непредельных соединений с переходом их в нелетучие высокомолекулярные продукты, увеличенным парциальным давлением паров нафталина в начале перегонки и повышением четкости разделения в результате упрощения состава смеси.

Важно отметить, что суммарное количество нафталина, перешедшего в дистиллят при перегонке тяжелой смолы пиролиза до и после термообработки (табл. 1), оказалось примерно одинаковым. Однако, если проанализировать распределение нафталина по фракциям вторичной перегонки, можно видеть, что термообработка тяжелой смолы пиролиза способствовала концентрированию нафталина в целевой фракции 200–230°C: в эту фракцию переходило на 11.0–11.6 мас% больше нафталина от общего его количества по сравнению с исходным распределением. В результате, несмотря на уменьшение фактического отбора нафталиновой фракции из тяжелой смолы пиролиза после термообработки, максимально возможный выход нафталина при его полном извлечении из этой фракции вырос на 1.2–1.9 мас%. При перегонке реакционных смесей во фракцию 245–340°C попало только 0.1–0.3 мас% от всего нафталина, т. е. по меньшей мере в 6 раз меньше, чем при перегонке исходной смолы пиролиза. Поэтому, если нет необходимости получения кондиционной нефтеполимерной смолы, с целью снижения энергозатрат можно рекомендовать для выделения нафталина отгонять от термически обработанной тяжелой смолы пиролиза фракцию, выкипающую до 245°C.

Следует отметить, что ужесточение условий термообработки (при переходе от опыта РС1 к опыту РС2 и далее — к РС3 увеличивались температура и продолжительность процесса) незначительно влияло на выход нафталиновой фракции и содержание нафталина в ней. Выход сырого нафталина (табл. 2), полученного фильтрованием узких нафталиновых фрак-

Таблица 1

Материальные балансы перегонки тяжелой смолы пиролиза до и после термообработки и содержание нафталина в дистиллятных фракциях

Показатель	Значение, мас%, для фракции, выделенной из тяжелой смолы пиролиза			
	до термической обработки	после термической обработки		
		250°C, 6 ч (PC1)	260°C, 7 ч (PC2)	270°C, 8 ч (PC3)
Выход продуктов перегонки, мас%:				
дистиллята	54.6	36.8	33.1	34.8
остатка перегонки	43.5	60.9	64.7	63.6
потери	1.9	2.3	2.2	1.6
Выход узких фракций при вторичной перегонке суммарных дистиллятов, мас%:				
<200°C	13.0	8.8	9.5	10.3
200–230°C	43.0	55.4	55.6	55.8
230–245°C	9.2	10.7	9.9	9.9
245–340°C	33.2	19.9	21.8	22.1
потери	1.6	5.2	3.2	1.9
Выход узких фракций в расчете на тяжелую смолу пиролиза, мас%:				
<200°C	7.1	3.2	3.1	3.6
200–230°C	23.5	20.4	18.4	19.4
230–245°C	5.0	3.9	3.3	3.4
245–340°C	18.1	7.3	7.2	7.7
Массовая доля нафталина во фракции, %:				
<200°C	13.1	16.9	16.8	16.5
200–230°C	35.5	49.9	51.4	50.0
230–245°C	27.6	20.8	21.1	21.5
245–340°C	1.1	0.1	0.3	0.4
Распределение нафталина по фракциям, мас%:				
<200°C	8.5	4.7	4.9	5.3
200–230°C	76.8	88.1	88.4	87.8
230–245°C	12.8	7.1	6.5	6.6
245–340°C	1.9	0.1	0.2	0.3
Максимально возможный выход нафталина в расчете на тяжелую смолу пиролиза при условии его полного выделения из суммарного дистиллята, мас%	10.9	11.5	10.7	11.1
Максимально возможный выход в расчете на тяжелую смолу пиролиза при условии его полного выделения из нафталиновой фракции, мас%	8.3	10.2	9.5	9.7

ций реакционных смесей, оказался на 2.8–3.1 мас% больше, чем при фильтровании аналогичной фракции исходной смолы пиролиза (табл. 2). При этом потери нафталина, обусловленные его растворением в фильтрате, в результате термообработки тяжелой пиролизной смолы снизились на 21.0–23.1 мас%. Наблюдаемый эффект объясняется тем, что нафталин в большей степени концентрируется во фракции

200–230°C, а также в результате термополимеризации уменьшается количество жидких компонентов этой фракции, способных растворять нафталин.

Температура плавления нафталина, выделенного из реакционных смесей, была на 4.4–5.0°C выше температуры плавления нафталина, полученного из тяжелой смолы пиролиза (табл. 2). Согласно [17], изменение температуры кристаллизации пресованного

Таблица 2

Фактический выход и качество нафталина, выделенного из нафталиновых фракций и из суммарных дистиллятов

Показатель	Образец, полученный			
	до термической обработки	после термической обработки		
		250°C, 6 ч (PC1)	260°C, 7 ч (PC2)	270°C, 8 ч (PC3)
Нафталин, выделенный из нафталиновых фракций				
Выход сырого нафталина в расчете на тяжелую смолу пиролиза, мас%	4.2	7.3	7.0	7.1
Температура плавления сырого нафталина, °C	69.3	73.7	74.3	73.7
Потери нафталина с фильтратом, мас%	49.4	28.4	26.3	26.8
Выход перекристаллизованного нафталина в расчете на тяжелую смолу пиролиза, мас%	2.7	5.4	5.3	5.4
Температура плавления перекристаллизованного нафталина, °C	77.9	78.3	78.6	78.5
Цвет перекристаллизованного нафталина по иодной шкале, мг I ₂ /100 мл	21.9	3.7	3.8	2.8
Нафталин, выделенный из суммарных дистиллятов				
Выход сырого нафталина в расчете на тяжелую смолу пиролиза, мас%	—	4.9	5.6	5.6
Температура плавления сырого нафталина, °C	—	75.8	77.2	74.5
Потери нафталина с фильтратом, мас%	—	57.4	47.7	49.5
Содержание нафталина в фильтрате, * мас%	—	20.4	20.6	20.8
Выход перекристаллизованного нафталина в расчете на тяжелую смолу пиролиза, мас%.	—	3.9	4.7	4.0
Температура плавления перекристаллизованного нафталина, °C	—	78.9	79.0	78.8
Цвет перекристаллизованного нафталина по иодной шкале, мг I ₂ /100 мл	—	11.4	8.1	12.2

* Содержание нафталина в суммарном дистилляте тяжелой смолы пиролиза — 20.0 мас%.

нафталина на 0.1°C соответствует изменению содержания основного вещества в нем на 0.14–0.20 мас%. Следовательно, концентрация нафталина в осадке, отфильтрованном от термически обработанной нафталиновой фракции, как минимум на 6 мас% выше, чем в продукте, полученном без термообработки.

При увеличении температуры и продолжительности термического воздействия на пиролизную смолу выход сырого нафталина изменяется незначительно (табл. 2), однако его температура плавления оказалась наибольшей при выделении из тяжелой смолы пиролиза после термической обработки при 260°C, 7 ч, в условиях, оптимальных для синтеза нефтеполимерной смолы [13]. Можно заключить, что максимальный выход нефтеполимерной смолы и максимальная чистота попутно выделяемого нафталина достигаются при одних и тех же параметрах термической обработки тяжелой пиролизной смолы. Важно также,

что чем выше температура плавления сырого нафталина, тем ниже издержки на последующей стадии его очистки, например, методом перекристаллизации. Так, выход перекристаллизованного нафталина из смесей PC1, PC2, PC3 был на 2.6–2.7 мас% (96.3–100.0 отн%) больше, чем из тяжелой смолы пиролиза (табл. 2). При этом температура плавления перекристаллизованного нафталина, полученного из реакционных смесей, была выше, а показатель окраски по иодной шкале значительно ниже.

Следует отметить, что получение нафталиновой фракции путем двукратной перегонки пиролизной смолы является энергозатратным, но позволяет сконцентрировать нафталин перед его фильтрованием. Это было необходимо, в частности, при извлечении нафталина из тяжелой смолы пиролиза, так как он не кристаллизовался из широкой фракции, отбираемой при первичной дистилляции. В то же время

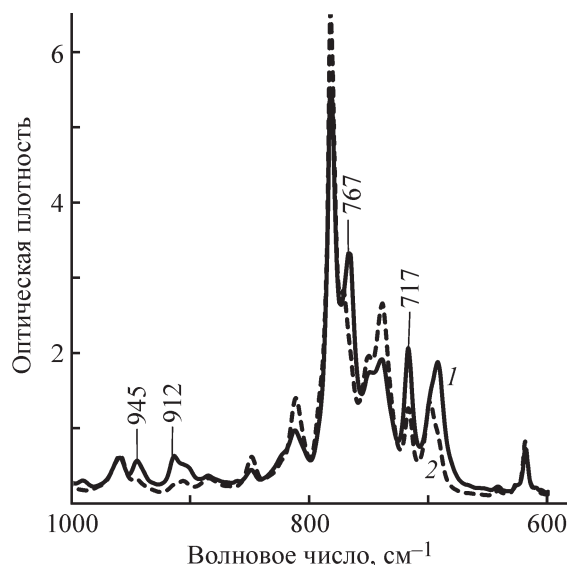
нафталин выпадал в осадок из суммарных дистиллятов термообработанных реакционных смесей и мог быть отфильтрован от них без вторичной перегонки. Концентрация нафталина в дистилляте тяжелой пиролизной смолы (табл. 2) оказывается ниже, чем в маточных растворах дистиллятов реакционных смесей, т. е. ниже предела растворимости, при котором начинается кристаллизация.

Выход нафталина при фильтровании суммарных дистиллятов был на 1.4–2.4 мас% (24.3–32.9 отн%) меньше, чем при выделении его из нафталиновых фракций (табл. 2), из-за увеличенных потерь с фильтратом. Однако температура плавления сырого нафталина, выделенного из суммарных дистиллятов, оказывается выше, что приводит к снижению потерь нафталина при перекристаллизации и увеличению температуры плавления перекристаллизованного нафталина. Объяснить обнаруженную закономерность можно различным дисперсным состоянием фракций, содержащих кристаллическую фазу. Так, при кристаллизации нафталина из суммарного дистиллята образовывалась свободнодисперсная система типа «золь», и фильтрат относительно легко отделялся от кристаллов во время фильтр-прессования. В случае же осаждения из нафталиновой фракции с большей объемной долей нафталина формировалась связнодисперсная система кристаллов типа «гель», которая удерживала дисперсионную среду и затрудняла ее удаление при фильтровании.

Следует, однако, отметить, что показатель окраски по иодной шкале существенно выше в случае выделения нафталина из суммарного дистиллята, по-видимому, из-за захвата кристаллической фазой окисляемых примесей из тяжелых фракций.

Очевидно, увеличение выхода и повышение качества нафталина в результате термообработки тяжелой смолы пиролиза связано с изменением ее химического состава. По ИК-спектрам (см. рисунок) были определены интенсивности полос поглощения (табл. 3), обусловленных колебаниями связей $C_{sp^2}-H$: 912 (δCH концевой винильной группы), 945 (δCH *транс*-этиленовой группы в сопряженных полиенах), 767 (δCH в циклах), 717 cm^{-1} (δCH *цис*-этиленовой группы).*

Судя по изменению интенсивности спектральных полос, в результате термообработки снижается количество всех видов двойных связей в алифатических и алициклических структурах. Очевидно, летучие низкомолекулярные непредельные соединения по-



Фрагменты ИК-спектров нафталиновых фракций тяжелой смолы пиролиза до (1) и после термической обработки при $260^{\circ}C$, 7 ч (2).

лимеризуются и переходят в более высокомолекулярные продукты (нефтеполимерная смола), что приводит к увеличению выхода и температуры плавления нафталина, выделяемого из нафталиновой фракции (табл. 2). Рост температуры и продолжительности термообработки тяжелой смолы пиролиза способствует снижению содержания непредельных соединений в нафталине, что приводит к уменьшению показателя его окраски по иодной шкале.

Согласно данным хроматомасс-спектрометрии (табл. 4), в результате термической обработки тяжелой смолы пиролиза в нафталиновой фракции значительно возрастает содержание нафталина наряду со снижением концентрации метилнафталинов, по-видимому, благодаря повышению четкости фракционирования. Одновременно значительно увеличивается концентрация алкилбензолов, возрастает содержание индана и его метильных производных на фоне уменьшения концентрации моноциклических и бициклических алкенов и диенов, индана и его производных, незамещенных и замещенных дигидронафталинов, алкилбензолов и алкилнафталинов, которые, очевидно, переходят в высокомолекулярную фракцию в результате полимеризации. При этом циклические алкены и диены расходуются практически полностью.

Интересно отметить появление в нафталиновой фракции термически обработанной реакционной смеси тетралина и алкилтетралинов при одновременном снижении концентрации дигидронафталинов и алкилдигидронафталинов. По-видимому, при нагреве

* Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. М.: Мир, 1965. С. 28–30.

Таблица 3
Интенсивности спектральных полос нафталиновых фракций тяжелой смолы пиролиза

Положение максимумов полос поглощения, см ⁻¹	Оптическая плотность			
	до термической обработки	после термической обработки		
		250°C, 6 ч (PC1)	260°C, 7 ч (PC2)	270°C, 8 ч (PC3)
945	0.57	0.40	0.33	0.29
912	0.63	0.33	0.25	0.21
767	3.35	2.84	2.85	2.77
717	2.06	1.57	1.27	1.06

Таблица 4
Групповой углеводородный состав нафталиновых фракций по результатам хроматомасс-спектрометрического анализа

Группа углеводородов	Относительная площадь, %,* хроматографических пиков нафталиновой фракции, выделенной из тяжелой смолы пиролиза	
	до термической обработки	после термической обработки при 260°C, 7 ч
Алкилбензолы	4.7	10.3
Алкенилбензолы	15.9	8.2
(Би)циклоалк(ди)ены	3.3	0.1
Индан	1.7	2.7
Инден	5.3	1.5
Алкилинданы	4.1	5.5
Алкилиндены	14.8	8.9
Тетралин, алкилтетралины	0.0	4.7
Дигидронафталины	6.9	2.5
Нафталин	5.6	16.8
Алкилдигидронафталины	5.3	3.4
Алкилнафталины	22.3	15.8
Бифенил	3.1	2.6
Алкенилнафталины	0.2	0.0
Алкилбифенилы	0.1	1.3
Аценафтен	0.7	0.4
Флуорен	0.4	0.1
Фенантрен, антрацен	0.1	0.0
Всего	94.5	84.6

* Относительные площади рассчитаны методом внутренней нормализации.

тяжелой смолы пиролиза происходит диспропорционирование дигидронафталинов с образованием более стабильных нафталиновых и тетрагидронафталиновых структур.

Следует отметить также снижение содержания в нафталиновой фракции примесей три- и тетрациклических аренов: флуорена, фенантрена, антрацена.

По-видимому, при термообработке тяжелой смолы пиролиза полициклические ароматические углеводороды вступают в реакции конденсации и переходят во фракцию тяжелокипящих смолистых продуктов. Уменьшение концентрации канцерогенных полициклических ароматических углеводородов в пиролизных дистиллятах, очевидно, будет способствовать

повышению их санитарной и экологической безопасности при дальнейшем использовании.

На качество нафталина оказывают большое влияние также примеси сернистых соединений, поэтому было изучено влияние термической обработки на их содержание в пиролизной смоле и отдельных ее фракциях. Содержание общей серы в исходной тяжелой смоле пиролиза составило 0.037 мас%, в реакционной смеси РС-2 — 0.038 мас%, в узкой нафталиновой фракции до и после термообработки — 0.016 и 0.017 мас% соответственно. Таким образом, концентрация соединений серы в тяжелой пиролизной смоле и ее фракциях в результате термообработки практически не изменяется.

Выводы

При определенных условиях термической обработки и перегонки тяжелой смолы пиролиза из нее можно получать с высоким выходом нефтеполимерные смолы с заданным комплексом свойств для применения в качестве функциональных добавок к полимерным композиционным материалам и попутно выделять нафталин товарной чистоты без дорогостоящей дополнительной очистки. При этом термическая обработка тяжелой смолы пиролиза не только улучшает качество нафталина: повышает температуру плавления, снижает показатель окраски по иодной шкале, но и приводит к увеличению степени его извлечения при кристаллизации из дистиллятных фракций за счет уменьшения потерь с фильтратом.

Благодарности

Авторы выражают благодарность к.х.н. Т. Н. Генаровой (Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси) за проведение измерений методом хроматомасс-спектрометрии.

Финансирование работы

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.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

К. И. Трусов — сбор литературных данных, анализ сырья, термическая обработка тяжелой смолы пиролиза, выделение и анализ продуктов; Е. М. Осипёнок — атмосферно-вакуумная разгонка тяжелой смолы пиролиза до и после термообработки, анализ выделенных продуктов; А. И. Юсевич — постановка задач исследования и разработка плана эксперимента, анализ образцов методом инфракрасной спектроскопии.

Информация об авторах

Трусов Кирилл Игоревич, ассистент кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии УО «Белорусский государственный технологический университет»
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8320-6570>

Осипёнок Екатерина Михайловна, ассистент кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии УО «Белорусский государственный технологический университет»
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7418-3538>

Юсевич Андрей Иосифович, к.х.н., заведующий кафедрой нефтегазопереработки и нефтехимии УО «Белорусский государственный технологический университет»
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5592-4882>

Список литературы

- [1] Беренц А. Д., Воль-Эпштейн А. Б., Мухина Т. Н., Аврех Г. Л. Переработка жидких продуктов пиролиза. М.: Химия, 1985 С. 28–32.
- [2] Мухина Т. Н., Барабанов Н. Л., Бабаиш С. Г., Меньшиков В. А., Аврех Г. Л. Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия, 1987. С. 63–66.
- [3] Беднов В. М., Воль-Эпштейн А. Б., Кричко А. А., Кечко М. С., Якубовский С. Ф. Получение стандартного нафталина из тяжелых жидких продуктов пиролиза бензиновых фракций без применения концентрированной серной кислоты // Химия и хим. технология. 1975. № 9. С. 98–100.
- [4] Пат. РФ 02136648 (опубл. 1999). Способ получения нафталина.
- [5] Павлович О. Н., Пачин И. М. Усовершенствование технологии получения дистиллированного нафталина // Кокс и химия. 2011. № 1. С. 26–29 [Pavlovich O. N., Pachin I. M. Improving distilled-

- naphthalene production // *Coke Chem.* 2011. V. 54. N 1. P. 23–25.
<https://doi.org/10.3103/S1068364X11010042>].
- [6] Лехова Г. Б., Белоусова О. А., Чепелевич А. И. Исследование процесса ректификации дистиллята стирольно-инденовой смолы // *Хим. пром-сть.* 1992. № 1. С. 9–10.
- [7] Лейбович Р. Е., Яковлева Е. И., Филатов А. Б. Технология коксохимического производства. М.: *Металлургия*, 1982. С. 348–353.
- [8] Булавка Ю. А., Якубовский С. Ф., Хохотов С. С., Ляхович В. А. Инновационный подход к переработке тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья // Сб. тр. XII Всерос. науч.-техн. конф. «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России». М.: Изд. центр РГУ нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина, 2018. С. 23–26.
- [9] Соколов В. З., Харлампович Г. Д. Производство и использование ароматических углеводородов. М.: *Химия*, 1980. С. 281–294.
- [10] 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 // *Химия и технология органических продуктов.* 1981. № 9. С. 12–14.
- [11] Пат. РФ 2282609 (опубл. 2006). Способ получения нафталина.
- [12] Пат. РФ 2557000 (опубл. 2015). Способ получения нафталина.
- [13] Юсевич А. И., Трусов К. И., Осипенок Е. М., Куземкин Д. В. Оптимизация условий термической полимеризации тяжелой пиролизной смолы с целью получения нефтеполимерных смол — мягчителей резиновых смесей // *Тр. БГТУ. Сер. 2. Хим. технологии, биотехнологии, геоэкология.* 2020. № 2. С. 56–61.
- [14] Перфильева С. А., Шашок Ж. С., Усс Е. П., Прокопчук Н. Р., Юсевич А. И., Колтакова М. В., Русанова С. Н., Стоянов О. В. Конфекционная клейкость наполненных резиновых смесей с нефтеполимерными смолами // *Клеи. Герметики. Технологии.* 2020. № 3. С. 21–26.
- [15] Петрухина Н. Н., Захарян Е. М., Корчагина С. А., Нагиева М. В., Максимов А. Л. Гидрирование нефтеполимерных смол на сульфидных нанесенных наноразмерных катализаторах // *Наногетерогенный катализ.* 2017. Т. 2. № 2. С. 127–135.
<https://doi.org/10.1134/10.1134/S2414215817020083> [Petrukhina N. N., Zakharyan E. M., Korchagina S. A., Maksimov A. L., Nagieva M. V. Hydrogenation of polymeric petroleum resins in the presence of unsupported sulfide nanocatalysts // *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. N 14. P. 1295–1303.
<https://doi.org/10.1134/S0965544117140080>].
- [16] Петрухина Н. Н., Захарян Е. М., Корчагина С. А., Нагиева М. В., Максимов А. Л. Гидрирование нефтеполимерных смол на сульфидных нанесенных катализаторах // *Нефтехимия.* 2018. Т. 58. № 1. С. 52–59.
<https://doi.org/10.7868/S0028242118010070> [Petrukhina N. N., Zakharyan E. M., Korchagina S. A., Maksimov A. L., Nagieva M. V. Hydrogenation of petroleum resins in the presence of supported sulfide catalysts // *Petrol. Chem.* 2018. V. 58. N 1. P. 48–55.
<https://doi.org/10.1134/S0965544118010127>].
- [17] Глузман Л. Д., Эдельман И. И. Лабораторный контроль коксохимического производства // М.: *Металлургия*, 1968. С. 466–467.