

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДЕСТРУКТИВНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА СТИРОЛА

Работа проводилась при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках (ГК № 14.515.11.0018).

Определен фракционный и компонентный состав кубовых остатков ректификации этилбензола (КОРЭ) и стирола. Исследован процесс жидкофазного термоллиза КОРЭ при различных значениях температуры и давления. Получен усредненный материальный баланс термоллиза. Исследованы свойства полученных продуктов: пека и дистиллятных фракций. В результате анализа полученных данных были выявлены закономерности, объясняющие роль отдельных компонентов КОРЭ в процессе их термолитической деструкции.

Ключевые слова: стирол; КОРЭ; термоллиз; нефтяной пек.

На действующих в Российской Федерации производствах стирола образуется значительное количество жидких органических отходов, не находящихся рационального применения. Так, на стадиях ректификации образуются кубовые остатки ректификации этилбензола и стирола (КОРЭ, КОРС) – смесь органических веществ с содержанием стирола 10–50%, олигомеров стирола – 5–30%. В России стирол промышленно производится на шести предприятиях: ОАО «Воронежсинтезкаучук», ОАО «Ангарскнефтеоргсинтез», ОАО «Нижнекамскнефтехим», ОАО «Газпром нефтехим Салават», ОАО «Пермьнефтеоргсинтез», Узловское АО «Пластик». Производство стирола в России составляет около 600 тыс. т в год и ежегодно увеличивается [1]. Данные отходы находят ограниченное применение как сырье в производстве антиоксиданта «Дилант», используемого при обработке древесины, для обогащения углей, в нефтеперерабатывающей промышленности как растворитель асфальто-смолистых отложений, в систе-

мах добычи, транспортирования и хранения нефти и в качестве компонента печного топлива [2, 3]. Сложный состав и близкие температуры кипения компонентов делают разделение КОРЭ / КОРС на индивидуальные вещества технологически и экономически нецелесообразным. Очевидно, что дальнейший прогнозируемый рост объемов производства стирола в России будет только обострять проблему утилизации этих отходов. Таким образом, проблема нерационального использования КОРЭ / КОРС стимулирует поиск новых путей переработки этих отходов.

КОРЭ / КОРС по составу можно условно представить тремя группами веществ – мономеры, олигомеры и продукты органического синтеза. В табл. 1 представлен сравнительный анализ кубовых остатков ректификации стирола разных промышленных предприятий по содержанию в них стирола, олигомеров стирола и высококипящего «тяжелого» остатка, что позволяет заметить значительные различия в его составе [4].

Таблица 1

Характеристика состава КОРС / КОРЭ по промышленным предприятиям

Наименование предприятия	Содержание, масс. %			Средняя молекулярная масса олигомера
	Стирол	Олигомеры	«Тяжелый» остаток	
ОАО «Воронежсинтезкаучук»	8,4	54,5	37,1	41 000
Узловское АО «Пластик»	46,9	18,9	34,2	35 400
ОАО «Нижнекамскнефтехим»	36,0	45,5	18,5	24 200
ОАО «Газпром нефтехим Салават»	3,0	14,4	82,6	17 500
ОАО «Пермьнефтеоргсинтез»	10,8	69,5	19,7	44 500
ОАО «Ангарскнефтеоргсинтез»	25,0	5,8	48,3	20 100

Ввиду высокого содержания тяжелых непредельных и ароматических соединений в КОРЭ / КОРС, на наш взгляд, одним из перспективных способов переработки данных отходов может стать получение нефтяных спекающих добавок (нефтяных пеков) путем их термополиконденсации.

Целью работы является оценка возможности получения нефтяных пеков из отходов производства стирола. В настоящей работе рассмотрен процесс длительного жидкофазного термоллиза КОРЭ до дистиллятных продуктов и высокоуглеродистого остатка (пека).

Экспериментальная часть. В качестве нетрадиционного сырья жидкофазного термоллиза выбран КОРЭ марки В [3]. Исследование состава сырья и продуктов

проводились хромато-масс-спектрометрическим методом на приборе Thermo Finnigan DSQ-EI/250 (результаты представлены в табл. 5). Фракционный состав определялся по методике ГОСТ 2177 (табл. 2).

Таблица 2

Фракционный состав КОРЭ

Показатель	Значение
Сырье: КОРЭ	100,0
Выход продуктов:	
газы до С ₄	1,2
фракция (нк–180°C)	8,0
фракция (180–250°C)	42,3
фракция (250–320°C)	29,4
кубовая фракция	19,1

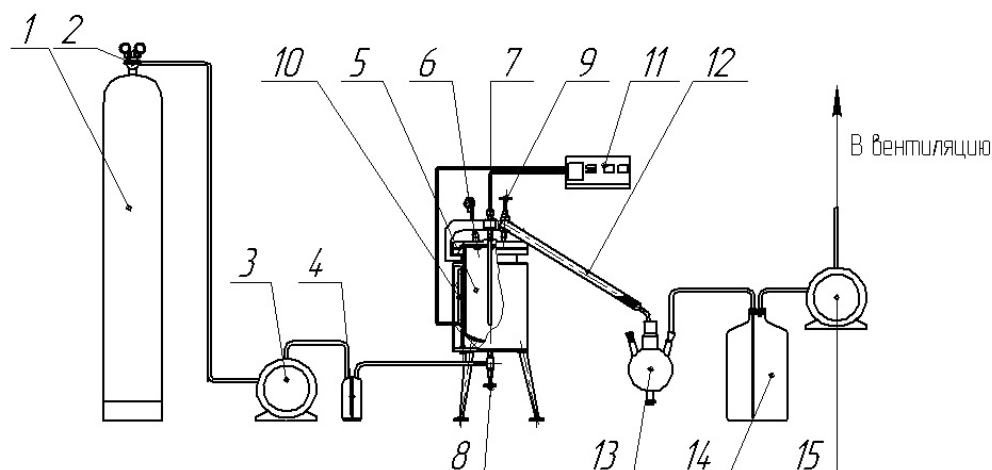


Рис. 1. Схема установки: 1 – баллон с газообразным азотом; 2 – редуктор; 3, 15 – газовые часы; 4 – осушительная склянка; 5 – автоклав; 6 – манометр; 7 – термодатчик; 8 – нижний вентиль; 9 – верхний вентиль; 10 – рубашка автоклава; 11 – блок терморегуляции; 12 – прямой холодильник; 13 – сборник конденсата; 14 – каплеуловитель

Процесс жидкофазного термолиза вели в обогреваемом стальном герметичном реакторе объемом 1,5 дм³ при барбатиrowании инертным газом в периодическом режиме. Схема установки представлена на рис. 1. Температура процесса 320–350°C, давление изб. 0,01–0,02 МПа. Реактор нагревался со скоростью 5–10 град./мин до заданной температуры, после чего температура поддерживалась с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$.

Загрузка составляла 1 кг КОРЭ, время процесса определялось получением пека с температурой размягчения не ниже 85°C.

В реактор 5, снабженный электронагревательной рубашкой 10, загружалась навеска КОРЭ, после чего реактор герметизировался, продувался азотом и опрессовывался на 0,5 МПа. Управление нагревом

осуществлялось с помощью блока терморегуляции (ПИД-регулирование). Во время нагрева сырья до температуры термолиза барбатаж газа не осуществлялся. Пары легких компонентов удалялись через верхний вентиль в холодильник 12, где конденсировались и собирались в емкость 13. По достижении заданной температуры подавался азот на барбатиrowание, обеспечивающий эффективное удаление летучих компонентов и интенсивное перемешивание. Регулирование подачи азота осуществлялось при помощи газовых часов 3, 15.

Результаты и обсуждение. По результатам серии экспериментов получены усредненные данные, представленные в табл. 3. Характеристики полученных образцов пеков представлены в табл. 4.

Таблица 3

Материальный баланс получения пека из КОРЭ

Показатель	Пекование 320°C, 0,01 МПа	Пекование 320°C, 0,2 МПа	Пекование 350°C, 0,01 МПа	Пекование 350°C, 0,2 МПа	Фракционирование КОРЭ
Сырье: КОРЭ	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Выход продуктов:					
газы до С ₄	4,8	14,3	9,8	13,8	1,2
фракция (нк–180°C)	18,9	20,6	21,6	23,1	8,0
фракция (180–250°C)	40,1	31,4	41,6	36,7	42,3
фракция (250–320°C)	9,8	6,8	7,2	5,7	29,4
кубовая фракция	4,9	4,8	3,0	3,1	19,1
пек	21,5	22,1	16,8	17,6	–

Таблица 4

Свойства полученных из КОРЭ пеков

Показатель	Пекование 320°C, 0,01 МПа	Пекование 320°C, 0,2 МПа	Пекование 350°C, 0,01 МПа	Пекование 350°C, 0,2 МПа
Коксуемость, %	23	31	28	37
Температура размягчения, °C	98	112	101	128

Наблюдается строгая зависимость снижения средней молекулярной массы дистиллятных продуктов при увеличении давления или температуры. С увеличением давления внутри реактора понижается парциальное давление паров углеводородов реакционной массы, что приводит к увеличению их температуры кипения. Таким образом, при одной и той же температуре, при повышенном давлении из реактора в виде паров могут

быть удалены только более легкие компоненты, это приводит к увеличению времени пребывания тяжелых углеводородов и их дальнейшему термолизу. Увеличение выхода газов и бензиновых фракций за счет уменьшения доли керосингазойлевых фракций подтверждает это.

Поскольку значения энергии активации отдельных реакций термолиза различаются между собой весьма

существенно, то увеличение температуры позволяет, помимо увеличения скорости термоллиза, увеличить степень термоллиза за счет вовлечения более тяжелых радикалов.

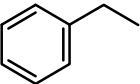
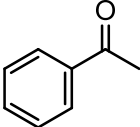
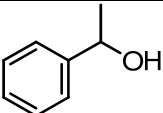
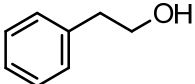
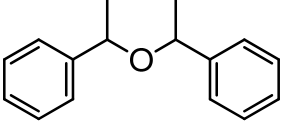
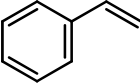
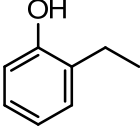
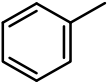
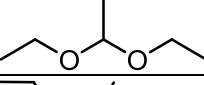
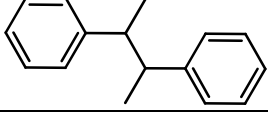
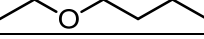
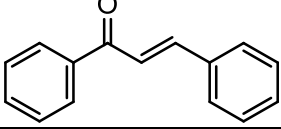
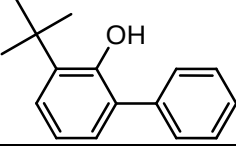
Полученные пеки по свойствам значительно отличаются от пеков каменноугольного и нефтяного происхождения. Они обладают значительно более высокой температурой размягчения, чем нефтяные и тем более

каменноугольные, что является преимуществом, и более низкой коксуемостью, что является серьезным недостатком для пеков, применяемых при производстве электродов.

Дистиллятные продукты режима, при котором был получен пек с наивысшими коксуемостью и температурой размягчения, были исследованы методом хромато-масс-спектрометрии.

Т а б л и ц а 5

Компонентный состав дистиллятных продуктов термоллиза

Компонент	Формула	Содержание, мас.% в исх.	Содержание, мас.% в жид.	Содержание, мас.% отн.
Этилбензол		4,8	13,6	9,3
Ацетофенон		9,7	12,1	8,3
1-Фенилэтанол		8,0	11,2	7,7
2-Фенилэтанол		9,1	9,1	6,2
1-(1-Фенилэт)-окси-1-фенилэтан		11,3	6,0	4,1
Стирол			4,8	3,3
2-Этилфенол		3,9	4,2	2,9
Толуол		1,7	3,6	2,5
1,1-Диэтоксизтан		–	2,6	1,8
2,3-Дифенилбутан		1,5	2,4	1,6
1-Этоксидутан			1,6	1,1
1,3-Дифенил-2-пропен-1-он		7,3		
2-Трет-бутил-6-фенилфенол		2,2	–	–
Другие соединения		40,5	28,8	19,8
Итого		100,0	100,0	68,6

Анализ компонентных составов исходного сырья и жидких продуктов показал, что:

1) в дистиллят удаляются легкие (низкокипящие) компоненты, которые, вероятно, не вступают в химические превращения: толуол, этилбензол, ацетофенон, фенилэтанола и т.д.;

2) высококипящие соединения, содержащие два бензольных кольца, подвергаются деструкции либо конденсации, поэтому в дистиллятных фракциях практически отсутствуют (менее 1%);

3) в продуктах реакции обнаруживается стирол, который отсутствовал в исходном сырье. Образование стирола можно объяснить, во-первых, дегидратацией фенилэтанола (количество стирола пропорционально уменьшению количества фенилэтанола); во-вторых, деструкцией 1-(1-фенилэт)-окси-1-фенилэтана, относительное содержание которого в продуктах термоллиза уменьшается практически в три раза; в-третьих, тем, что образование стирола может происходить при деполимеризации олигомеров, содержащихся в сырье;

4) относительное содержание этилбензола в продуктах термоллиза увеличилось в два раза, что можно объяснить как низкой реакционной способностью соединения, что способствовало его накоплению, так и деструкцией 1-(1-фенилэт)-окси-1-фенилэтана;

5) помимо исходных компонентов, в продуктах термоллиза присутствуют новые кислородсодержащие соединения, вероятно, образующиеся в результате деалкилирования тяжелых поликонденсированных соединений.

Таким образом, образование пека происходит преимущественно с участием тяжелых олигомеров и высококипящих компонентов, которые при условиях термоллиза не переходят в газообразное состояние.

Выводы. Определен фракционный и компонентный состав кубовых остатков ректификации этилбензола и стирола (КОРЭ). Исследован процесс жидкофазного термоллиза при температуре 320–350°C и давлении 0,01–0,2 МПа. По результатам серии экспериментов получен усредненный материальный баланс процесса термоллиза КОРЭ при различных условиях. Показана возможность получения из данного сырья высокотемпературных пеков, выходы которых составили 16,8–21,5%. Выходы дистиллятных продуктов находятся в пределах 63,6–73,4%. Были определены основные характеристики полученных пеков: температура размягчения 98–128°C, коксуемость 23–37%. Были выявлены закономерности, показывающие, что легкие компоненты удаляются из реакционной зоны преимущественно без изменения, тяжелые компоненты вступают в реакции поликонденсации с последующим уплотнением или подвергаются деструкции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Плате Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. М. : Наука: МАИК «Наука / Интерпериодика», 2002. 696 с.
2. Лычкин И.П., Тарасевич Т.В., Филимонова О.Н., Зарцына С.С. Производство и использование эластомеров. М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1996. Вып. 5. С. 13–15
3. ТУ 2414-033-05766801-95 КОРЭ (Кубовый остаток ректификации этилбензола и стирола). Технические условия.
4. Филимонова О.Н. Переработка и применение кубовых остатков ректификации стирола. М. : Академия Естествознания, 2009. 76 с.

Статья представлена научной редакцией «Химия» 9 сентября 2013 г.