

## ПРОБЛЕМЫ РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВАХ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИПРОПИЛЕНА

С.И. Приходько, О.М. Горелова, В.Г. Бондалетов

*В работе решаются проблемы утилизации отхода – пироконденсата, образующегося после выделения газовой фракции из продукта пиролиза прямогонных бензинов в производствах полиэтилена и полипропилена. Указанный отход может служить сырьем для синтеза нефтеполимерных смол. Предлагается разделение пироконденсата сочетанием методов простой и азеотропной ректификации. С целью исследования ректификации изучено и математически описано равновесие жидкость-пар между компонентами пироконденсата: этилбензолом – ксилолами – стиролом – метилстиролами – винилтолуолами – дициклопентадиеном – инденом. Рассмотрена возможность выделения стирола из смеси азеотропной ректификацией с этилцеллозольвом.*

Научно-технический прогресс сопровождается интенсивным использованием невозобновимых ресурсов, к которым относится большинство полезных ископаемых, в частности, нефть, газ, уголь.

По оценкам некоторых авторов [1], разведанных запасов нефти в России хватит на 35 лет, а разведка и освоение новых месторождений практически прекращена. В связи с этим, первоочередной задачей является охрана, рациональное и комплексное использование нефти и продуктов ее переработки.

В индустриально развитых странах нефтехимическая промышленность, как правило, является ключевой отраслью, причем, темпы ее развития превышают показатели роста экономики в целом [2]. Все области человеческой деятельности в той или иной степени связаны с нефтехимией, и в настоящий момент именно она оказывает наибольшее влияние на повседневную жизнь современного человека. Для успешного и независимого функционирования ее основной отрасли – тяжелого органического синтеза – был разработан процесс пиролиза, вокруг которого и базируются современные олефиновые нефтехимические комплексы.

Пиролиз – это деструктивное превращение исходных углеводородов при температуре 650-700 °С, как правило, в присутствии водяного пара.

Основу сырьевой базы современной нефтехимии – этилен, получали сначала из коксового газа дегидратацией этанола, и даже, гидрированием ацетилена. Однако, по мере того, как потребность в этилене росла, его производство стало все больше определяться пиролизом нефтяных фракций – прямогонного бензина, нефти и газойля [3].

Пиролиз нефтяных фракций позволяет, кроме этилена, получать ценнейший набор

углеводородов (пропилен, бензол, бутадиен, изопрен и др.).

Достаточно высокую эффективность в качестве сырья пиролиза показывают прямогонные бензины. При оптимальной схеме, кроме богатого алкенами пирогаза образуется еще и пироконденсат, содержащий значительное количество бензола и непредельных ароматических углеводородов. Последние с успехом могут быть использованы для получения нефтеполимерных смол.

Нефтеполимерные смолы (НПС) находят широкое применение как заменитель каучука, в производстве лакокрасочных материалов, древесноволокнистых плит, клеевых дисперсий, антикоррозионных покрытий и т.д. Сырьем для получения НПС служат отходы и побочные продукты нефтехимических производств и, прежде всего, жидкие продукты пиролиза углеводородов [4].

Смолообразующими компонентами являются непредельные реакционно-способные углеводороды, причем, в сырье их должно быть не менее 30%. Кроме того, в нем могут присутствовать примеси, снижающие качество синтезируемых полимеров, что вызывает необходимость подготовки сырьевой массы.

Требования к качеству сырья определяются свойствами создаваемой НПС, условиями полимеризации, применяемыми каталитическими системами. Это, в свою очередь, позволит выбрать тот или иной способ подготовки сырья. Как правило, для разделения компонентов пироконденсата используется ректификация.

Мономеры полиэтилена и полипропилена являются газообразными продуктами пиролиза прямогонных бензинов. Остающийся после выделения этилена или пропилена пироконденсат содержит массу компонентов с ненасыщенными связями, а именно, стирол,

## ПРОБЛЕМЫ РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВАХ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИПРОПИЛЕНА

$\alpha$ - и  $\beta$ -метилстиролы, винилтолуолы, аллилбензол, дициклопентадиен, инден, индан в смеси с такими растворителями, как толуол, ксилолы, этилбензол, пропилбензол, кумол, также здесь будут присутствовать высокомолекулярные смолистые примеси.

Состав пироконденсата будет зависеть от качества прямогонных бензинов и условий проведения пиролиза. В зависимости от этого можно получить два различных продукта, имеющих схожий качественный, но разный количественный составы:

1) стирол-инденовая фракция – обогащенная дициклопентадиеном, стиролом, ксилолами, толуолом, этилбензолом и в меньшем количестве содержащая инден и смолы;

2) дициклопентадиеновая фракция – более половины которой составляет дициклопентадиен, присутствуют толуол, бензол, инден, примеси стирола.

Ориентировочные составы обеих фракций представлены в таблице 1.

Таблица 1

Состав пироконденсата

Вещество	Содержание в пироконденсате, % масс.	
	стирол-инденовая фракция	дициклопентадиеновая фракция
Дициклопентадиен (ДЦПД)	25,4	55,0
Стирол (С)	16,1	0,8
Этилбензол(ЭБ)	3,8	0,8
О-ксилол (о-Кс)	4,9	0,4
М-ксилол (м-Кс)+П-Ксилол (п-Кс)	9,9	1,0
Толуол (Т)	9,5	3,3
$\alpha$ -метилстирол( $\alpha$ -Мс)	2,5	–
Инден (И)	3,3	10,0
Бензол (Б)	0,6	2,3
Винилтолуолы	4,9	0,1
Смолы и пр. примеси	19,1	26,3

Данный пироконденсат может быть использован для синтеза НПС, находящихся применение в лакокрасочной и целлюлозно-бумажной промышленности, так как смолы, полученные из ароматических непредельных углеводородов, имеют высокие плотность и показатель преломления, обладают хорошей теплостойкостью [4].

Жидкий продукт пиролиза представляет собой смесь мономеров (производные стирола, дициклопентадиен, инден и т.д.) и неполимеризующихся углеводородов, соотношение которых оказывает влияние как на процесс полимеризации, так и на выход и свой-

ства смол. Высокое содержание диеновых углеводородов увеличивает цветность смолы, что существенно ограничивает ее использование. Поэтому перед синтезом НПС необходима ректификационная подготовка сырья.

Разделение пироконденсата можно организовать так, что будут образовываться фракции или индивидуальные компоненты: стирол, толуол, ксилолы, обладающие высокой потребительской ценностью. Их выделение повысит рентабельность переработки пироконденсата, снизит себестоимость целевого продукта – полиэтилена или полипропилена.

Таким образом, при создании ректификационной схемы разделения пироконденсата приходится решать две задачи:

1. Удалять из смеси компоненты, ухудшающие свойства НПС и являющиеся помехой при синтезе.

2. Разделять пироконденсат на фракции углеводородов или отдельные компоненты.

Исходя из всего вышесказанного, процесс подготовки сырья будет заключаться в ректификации высокосмолистых жидких продуктов пиролиза прямогонных бензинов, имеющих высокое содержание олигомеров и мономеров.

На первом этапе исследований была собрана и изучена имеющаяся в литературе [5, 6] информация о свойствах чистых компонентов разделяемых систем, которая представлена в таблице 2.

Оценить возможность ректификационного разделения смеси можно с помощью ректификационного анализа или, так называемой, разгонки по истинным температурам кипения (ИТК). На основании ее судят о качественном и количественном составе разделяемой смеси, а также о возможном наличии азеотропов. Разгонка по ИТК была проведена для обеих промышленных фракций пироконденсата без стабилизатора полимеризации ИПОНа и со стабилизатором, а также для модельных систем со стабилизатором.

Ректификационный анализ осуществлялся на лабораторной стандартной колонне периодического действия "КТР" Клинского завода "Химлаборприбор" при атмосферном давлении. Высота ректифицирующей части колонны - 1100 мм, диаметр – 20 мм.

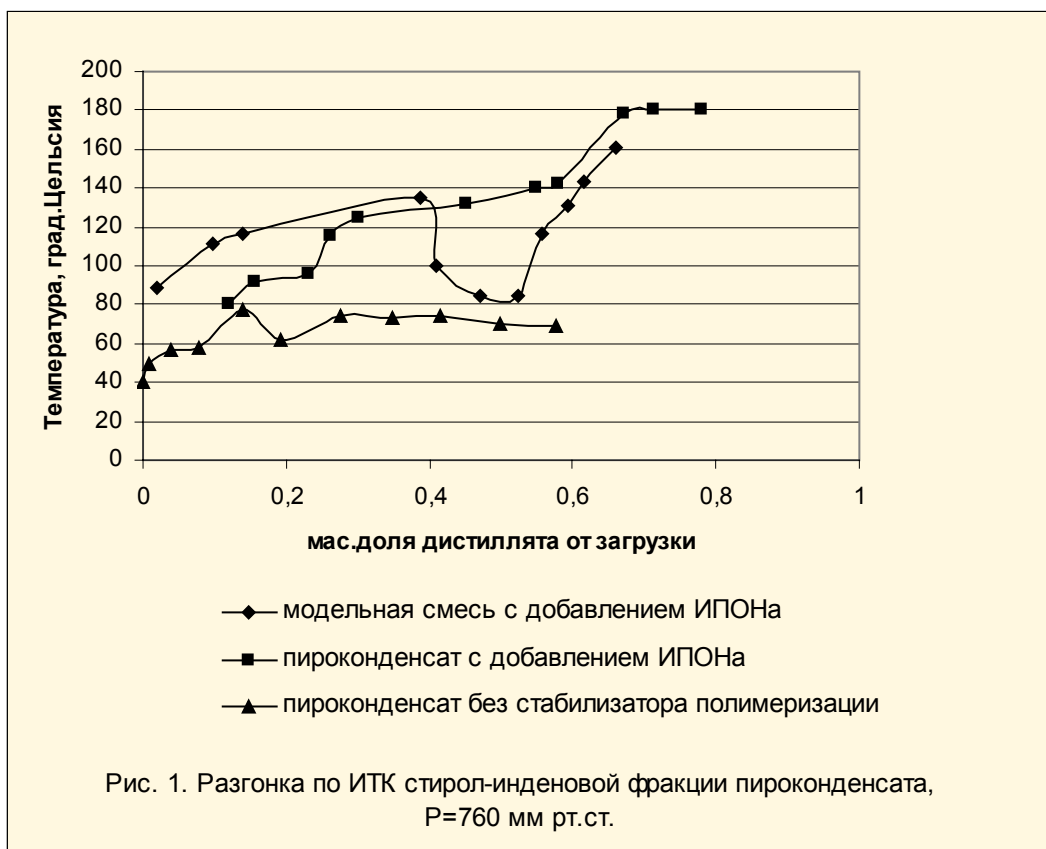


Таблица 2  
Свойства чистых веществ

Вещество	Т кип.при P=760 мм.рт.ст., °C	Плотность, $\rho_{4, 20}^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	Показ. преломл., $n_D^{20}$
Б	80,1	0,8970	1,5011
С	145,2*	0,9090	1,5470
О-Кс	144,4	0,8802	1,5050
П-Кс	138,4	0,8611	1,4920
М-Кс	139,1	0,8684	1,4970
ДЦПД	170,0**	0,9760	1,5100
ЭБ	136,0	0,8670	1,4950
Т	110,6	0,8669	1,4970
И	182,4	0,9957	1,5756
$\alpha$ -Мс	165,0-169,0*	0,9090	1,5380
Пара-винил-толуол (п-Вт)	170,0-171,0	0,8900	1,5410

\* вещество полимеризуется при указанной температуре;

\*\* вещество разлагается при указанной температуре.

Ректифицирующая часть заполнена стеклянной насадкой, которая представляет собой одновитковые спирали диаметром около 2.5 мм с толщиной нити 0.4 мм. Общая эффективность по смеси бензол-дихлорэтан 40 т.т. Последовательный отбор проб проводился при флегмовых числах порядка 20, поскольку более высокие флегмовые числа усиливали полимеризацию. В ходе разгонки контролировались температура паров в верхней части колонны и температура в кубе термометром с ценой деления 0.1 °C. Результаты разгонки представлены на рисунках 1,2.

На основании разгонки по ИТК можно сделать следующие выводы:

- ректификация осложнена химической реакцией разложения ДЦПД на циклопентадиены;
- разгонка сопровождается интенсивной термической полимеризацией;
- процесс ректификации целесообразно проводить в присутствии ингибитора полимеризации или при пониженном давлении;

ПРОБЛЕМЫ РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВАХ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИПРОПИЛЕНА

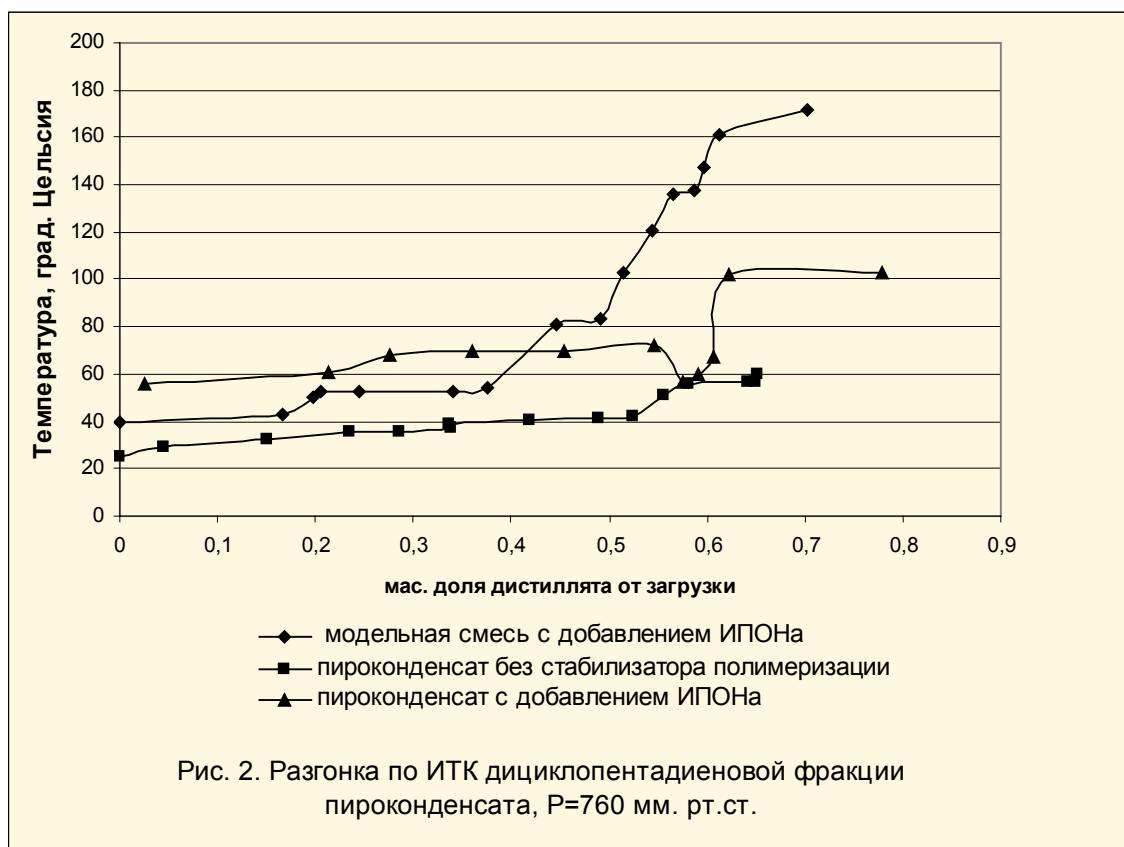


Рис. 2. Разгонка по ИТК дициклопентадиеновой фракции пироконденсата, P=760 мм. рт.ст.

– при разгонке модельной смеси разложение ДЦПД происходит медленнее, поскольку исходная смесь не содержит смолистых примесей и закипает при более низкой температуре;

– во всех случаях разгонку останавливали из-за прекращения парообразования, что обусловлено термической полимеризацией в кубе колонны с образованием высокомолекулярных веществ, кипящих при температуре намного выше, чем исходные компоненты.

Как видно из таблицы 1, стирол-инденсовая фракция пироконденсата содержит растворители (толуол, ксилолы, этилбензол) и стирол в больших количествах, нежели дициклопентадиеновая, поэтому в дальнейшем будет рассмотрена возможность разделения именно этой смеси.

Исходя из всего вышесказанного, процесс подготовки сырья будет заключаться в ректификации высокосмолистых жидких продуктов пиролиза прямогонных бензинов, имеющих высокое содержание олигомеров и мономеров.

Предварительно нами была снижена размерность исходной системы, из смеси были исключены: бензол, ввиду невысокого его содержания в смеси; м- и п- ксилолы, так как в отличие от о-ксилола, имеющего наиболее

близкую температуру кипения со стиролом, они не повлияют на разделение.

Исходя из поставленных перед нами задач, необходимо рассмотреть возможность выделения из пироконденсата стирола. Сложность разделения заключается в том, что температура кипения стирола близка температурам кипения этилбензола и о-ксилола. Это не позволяет получить стирол в чистом виде, а только в смеси с растворителями.

В литературе имеются разработки по отделению стирола от растворителей [7]. В их основу положена азеотропная ректификация стирола с разделяющими агентами (РА). К азеотропным добавкам предъявляются следующие требования [8]:

- наличие азеотропа с минимумом температуры кипения в подсистеме РА – стирол;
- отсутствие азеотропов с остальными компонентами пироконденсата;
- химическая инертность по отношению к компонентам смеси и стабильность свойств вещества при высоких температурах и различных давлениях;
- наличие способов разделения смеси РА-стирол;
- доступность разделяющего агента и его невысокая стоимость.

Результаты исследований ректификации с азеотропными агентами позволят разработать технологическую схему разделения пироконденсата с выделением стирола, ксилолов и удалением ДЦПД, ухудшающего свойства будущих НПС.

Эта технология позволит снизить потребление первичного сырья для производства стирола, растворителей и более эффективно использовать пироконденсат – побочный продукт производства полиэтилена и полипропилена.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Природопользование: Учебник / Под ред. проф. Э.А. Рустамова. – М.: Издательский дом «Дашков и К<sup>о</sup>», 1999. – 252 с.
2. Литвинцев Ю.И. Пиролиз – ключевой процесс нефтехимии / Электронная версия Соросовского образовательного журнала, раздел Химия. – 1999.
3. Нефтехимия / сайт «МИР ХИМИИ», ресурсы. – 2002.
4. Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы. – М.: Химия, 1988. – 168 с.
5. Справочник химика. Т. 2. – М., Л.: Химическая литература, 1963. – 1072 с.
6. Catalog Handbook of Fine Chemicals. – Aldrich Chemicals Company, 1990. – 1254 p.
7. Кормина Л.А. Разработка процесса ректификации стирола из пиробензина: Дисс... к.т.н. – Томск, 1982. – 189 с.
8. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. – С-Пб.: Химия, 1971. – 431 с.