

ТЕХНОЛОГІЯ ПРОДУКТІВ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ

З.Я. Гнатів, І.Є. Никулишин, Г.М. Рипка, Т.О. Ворончак
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

ЗАКОНОМІРНОСТІ ОДЕРЖАННЯ ТЕМНИХ НАФТОПОЛІМЕРНИХ СМОЛ

© Гнатів З.Я., Никулишин І.Є., Рипка Г.М., Ворончак Т.О., 2013

Досліджено процес каталітичної співполімеризації важкої смоли піролізу з фракцією C₉ продуктів піролізу дизельного палива з отриманням темних нафтополімерних смол (ТНПС). Отримано залежності властивостей ТНПС від умов проведення реакції, встановлено оптимальні умови процесу.

Ключові слова: важка смола піролізу, C₉ фракція, каталітична співполімеризація.

Catalytic copolymerization of heavy pyrolysis pitch with C₉ fraction of diesel fuel pyrolysis products with obtaining dark polymeric petroleum resins (DPPR) has been investigated. The dependencies of the DPPR properties on the reaction conditions have been determined, and the optimal process conditions have been defined.

Key words: heavy pyrolysis pitch, C₉ fraction, catalytic copolymerization.

Постановка проблеми. Одним з важливих напрямків науково-технічного розвитку є створення та впровадження нових технологій переробки речовин і матеріалів, що забезпечать ресурсощадження і відповідатимуть екологічним вимогам. У загальній концепції “Сталого розвитку цивілізації”, прийнятій ООН, основна увага приділена розробленню екологічно безпечних технологій, що виключають виділення шкідливих речовин в атмосферу, а також утилізації наявних техногенних відходів, раціональному використанню невідновлюваних природних ресурсів, можливості переробки матеріалів після закінчення їх експлуатаційного періоду [1].

За піролізу низькооктанових бензинів і дизельного палива з метою отримання етилену і пропілену на виробництвах у великій кількості утворюється важка смола піролізу (ВСП), що сьогодні кваліфіковано не застосовується.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. До сьогодні ВСП широко не використовувалась і її реалізовували як сировину для виробництва саж і пеків. Високий вміст ароматичних вуглеводнів, особливо поліциклічних, і високе значення йодного числа, що вказує на значний вміст ненасичених вуглеводнів, свідчить про схильність важкої смоли піролізу до реакцій ущільнення (конденсації, полімеризації, кополімеризації). Низький вміст сірки зумовлює можливість отримання зі смол піролізу малосірчистих композиційних вуглецевих матеріалів, що є важливим з технологічної (збільшення міжремонтного пробігу установки) та екологічної (зниження викидів сірки) точок зору. На жаль, сьогодні не існує технології, яка б уможливила повною мірою використовувати усі цінні складові ВСП.

В [1] проведені дослідження та виявлена можливість і доцільність використання модифікованої важкої смоли піролізу у суміші з високотемпературним кам'яновугільним пеком, що дало змогу значно поліпшити екологію виробництва алюмінію з використанням технології Содерберга, зокрема, знизити вміст канцерогенних речовин у повітрі робочої зони.

Автори провели дослідження щодо розробки способів отримання депресорних присадок на основі продуктів, одержаних окисненням важкої смоли піролізу киснем повітря в інтервалі температур 140 – 220 °С у присутності кобальтових і марганцевих солей жирних кислот як каталізаторів [2]. Введення функціональних кисневмісних груп до складу компонентів ВСП підвищує її депресорну активність. Одержані темні нафтополімерні смоли характеризуються низькою молекулярною масою, температурою розм'якшення і низьким виходом.

У [3] полімеризацію ВСП проводять за жорстких умов ($t = 220\text{--}230$ °С), при цьому вихід темних нафтополімерних смол (ТНПС) невисокий – близько 28 % мас. Для збільшення виходу цільового продукту пропонується підвищувати тиск, при цьому фракцію з інтервалом википання 20–280 або 100–280 °С полімеризують впродовж 2 год за температури процесу 290–310 °С і тиску 1,5 МПа. Полімер відганяють з водяною парою за температури 270 °С, вихід становить 55,6 % мас., температура розм'якшення – 160 °С.

Мета роботи – дослідити можливість отримання темних нафтополімерних смол за допомогою співполімеризації важкої смоли піролізу із C_9 фракцією рідких продуктів піролізу (РПП) дизельного палива, а також властивості отриманих ТНПС.

Матеріали і методи. Об'єкт досліджень – каталітична співполімеризація мономерів вуглеводневої сировини (важкої смоли піролізу та C_9 фракції рідких продуктів піролізу дизельного палива).

Співполімеризацію здійснювали у тригорлій колбі, оснащній мішалкою і холодильником. Колбу поміщали у термостат, нагрітий до температури процесу. Співполімеризацію ведуть за температури 100 °С впродовж 0,5 – 3,5 год за постійного інтенсивного перемішування. Як каталізатор застосовують $AlCl_3$ у кількості від 0 до 3,0 % мас. (у перерахунку на вихідну сировину). Величина співвідношення компонентів ВСП: фр. $C_9 = 20: 80$ (% мас.) відповідно. Олігомеризат послідовно піддавали атмосферній та вакуумній дистиляції до одержання в залишку темної нафтополімерної смоли.

Ненасиченість (бромне число (БЧ)) ТНПС визначали за стандартною методикою. Температуру розм'якшення (Т розм.) визначали методом кільця і кулі (ГОСТ 10506-73). Середню молекулярну масу продуктів визначали кріоскопічним методом у бензолі.

Результати дослідження. Увага до процесів каталітичної полімеризації пов'язана з можливістю одержання у промислових масштабах дешевих олігомерів, полімерів та співполімерів, які можуть бути синтезовані переважно за катіонним механізмом. Суміш кількох мономерів можна полімеризувати з утворенням спільного ланцюга, де їхні ланки з'єднуються у різній послідовності залежно від їхньої активності та концентрації. Це дає змогу втілювати в одному матеріалі властивості різних гомополімерів, змінюючи їх у потрібному напрямку. Тенденція розвитку сучасної технології виробництва полімерів однозначно свідчить про перевагу кополімерів (співполімерів) над гомополімерами. Наприклад, 75 % світового виробництва полімерів етилену припадає на його співполімери з іншими мономерами [4]. Підбір відповідних співполімерів та їх кількісного співвідношення дає змогу у широкому діапазоні змінювати фізичні та експлуатаційні властивості співполімерів (наприклад, збільшувати або зменшувати температуру склування і топлення, розчинність, покращувати механічні, електричні та інші властивості). З цього погляду співполімери мають велике практичне значення [5].

Тому з метою вдосконалення існуючих технологій використання важкої смоли піролізу опрацьована технологія одержання темних нафтополімерних смол за допомогою каталітичної співполімеризації реакційноздатних ненасичених мономерів фракції C_9 та ВСП. Вибір хлориду алюмінію як каталізатора процесу ґрунтується на тому, що $AlCl_3$ має такі переваги: доступність, забезпечує високі виходи цільових продуктів, швидкість полімеризації, дає змогу використовувати як сировину для синтезу НПС продукти піролізу з широкими межами кипіння.

З метою встановлення основних закономірностей перебігу співполімеризації мономерів фракції С₉ та ВСП досліджено характер впливу основних чинників на вихід та фізико-хімічні характеристики ТНПС. Результати досліджень впливу концентрації каталізатора та тривалості процесу на густину олігомеризату, вихід, бромне число та молекулярну масу ТНПС подано у табл. 1, 2.

Як свідчать одержані результати, із збільшенням концентрації каталізатора вихід продукту зростає (табл. 1). Очевидно, що залежність виходу та густини олігомеризату від концентрації каталізатора має подібний характер. Значний приріст густини (на 38 кг/м³) спостерігається за збільшення концентрації каталізатора до 3,0 % мас., при цьому вихід ТНПС становить 66,27 % мас. Проте цей зразок має незадовільні фізико-хімічні характеристики (молекулярна маса – 449 в.о.).

За зменшення тривалості реакції від 3,5 до 0,5 год за концентрації AlCl₃ 1,0 % мас., температури 100 °С та незмінного співвідношення компонентів сировини вихід НПС зменшився від 52,57 до 32,22 % мас., при цьому температура розм'якшення ТНПС зросла від 69 до 118 °С відповідно (табл. 2). Величина бромного числа полімерних продуктів збільшується у межах від 39,14 до 53,21 г Br₂/100г, молекулярна маса зростає від 608 до 1135. Зазначимо, що синтез продукту з високою молекулярною масою є важливим завданням, адже зростання молекулярної маси полімеру за інших однакових умов сприяє підвищенню адсорбції. Створення міцних покриттів пов'язано з адсорбцією полімерів на твердих поверхнях. У явищах адгезії адсорбція відіграє першогогергове значення, бо визначає взаємодію полімерів з наповнювачами і фізико-механічні властивості одержаних матеріалів [6].

Таблиця 1

Залежність виходу і фізико-хімічних показників ТНПС від концентрації каталізатора (AlCl₃)
Температура – 100 °С, тривалість процесу – 3,5 год, величина співвідношення компонентів
Фр. С₉: ВСП = 80: 20 (% мас.)

Концентрація каталізатора (AlCl ₃), % мас.	Бромне число вихідної сировини, г Br ₂ /100 г	Густина олігомеризату, кг/м ³	Вихід ТНПС, % мас.	Бромне число ТНПС, г Br ₂ /100 г	Молекулярна маса ТНПС
3	64,4	1045	66,27	41,1	449
2	64,4	1007	48,54	29,51	954
1,5	64,4	996	39,04	57,5	697
1	64,4	979	35,25	31,3	608
0,5	64,4	976	32,14	44,3	739
0	64,4	972	25,28	54,4	665

Таблиця 2

Залежність виходу і фізико-хімічних показників ТНПС від тривалості процесу
Температура – 100 °С, концентрація AlCl₃ – 1.0 % мас. (у перерахунку на вихідну сировину),
величина співвідношення компонентів Фр. С₉: ВСП = 80: 20 (% мас.)

Тривалість процесу, год	Бромне число вихідної сировини, г Br ₂ /100 г	Бромне число олігомеризату, г Br ₂ /100 г	Вихід ТНПС, % мас.	Бромне число ТНПС, г Br ₂ /100 г	Температура розм'якшення ТНПС, °С	Молекулярна маса ТНПС
3,5	64,4	44,2	52,57	31,3	69	608
2,5	64,4	44,9	48,16	39,9	65	487
2	64,4	45,7	43,709	40,1	98	620
1,5	64,4	51,2	29,92	39,6	93	647
0,5	64,4	49,8	32,22	42,5	118	1135

Висновки. Отже, у роботі представлено можливі шляхи раціонального використання важкої смоли піролізу, що є відходом процесу піролізу низькооктанових бензинів і дизельного палива, і отримання на її основі технічно-цінних продуктів – ТНПС. Величина бромного числа синтезованих

співполімерних продуктів висока, що дає змогу здійснювати подальшу модифікацію з метою одержання нафтополімерних смол з функційними групами.

1. Кукс И.В., Дошлов О.И., Лубинский М.И., Дошлов И.О., Ёлишин Н.А. *Современные тенденции применения тяжелой смолы пиролиза в производстве анодной массы // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт.* – 2010. – № 6. – С. 33–36. 2. Копытов М.А.: автореф. дисс. ... канд. хим. наук “Получение тёмных нефтеполимерных смол и их использование в качестве депрессорных присадок для нефти”. – Томск, 2006. 3. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. *Химия и технология нефтеполимерных смол.* – М.: Химия, 1999. – 312 с. 4. Гетьманчук Ю.П., Братичак М.М. *Хімія високомолекулярних сполук.* – Львів: Вид-во Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, 2008. – 460 с. 5. Лаб. практикум з хімії та технології полімерів // М. Братичак, З. Бжезовський та ін. // *Колективна праця; під ред. Ірени Словіковської.* – Варшава: Вид-во Варшавської політехніки, 2002. 6. Рипка Г.М., Никулишин І.Є., Піх З.Г. *Дослідження плівкоутворюючих властивостей епоксинафтополімерних композицій // Вопросы химии и химической технологии.* – 2005. – №1. – С.126–130.