

Т.О. Ворончак, З.Г. Піх, І.Є. Никулишин, Г.М. Рипка
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра технології органічних продуктів

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ГЕТЕРОГЕННОКАТАЛІТИЧНОЇ КООЛІГОМЕРИЗАЦІЇ ФРАКЦІЇ С₉ ПІД ЧАС ВИКОРИСТАННЯ АКТИВОВАНОЇ БЕНТОНІТОВОЇ ГЛИНИ ЯК КАТАЛІЗАТОР

© Ворончак Т.О., Піх З.Г., Никулишин І.Є., Рипка Г.М., 2011

Досліджено як змінюється вихід продукту під час гетерогеннокаталітичної коолігомеризації фракції С₉ залежно від умов проведення процесу: кількості каталізатора (активованої бентонітової глини), тривалості коолігомеризації, температури процесу. Проаналізовано отримані залежності, розглянуто можливі причини отриманих закономірностей. Визначено оптимальні умови процесу із врахуванням технологічних аспектів їх промислової реалізації.

Ключові слова: гетерогеннокаталітична коолігомеризація фракції С₉, каталізатор, коолігомеризація, піроліз.

It was investigated how product yield varies depending on C₉ fraction heterogeneous catalytic cooligomerization conditions: catalyst (activated bentonite clay) amount, cooligomerization duration, process temperature. Obtained dependences were analyzed and possible reasons for obtained regularities were considered. Optimal process conditions were defined subject to technological aspects of industrial implementation thereof.

Key words: geterogenokatalitichna of kooligomerizaciya faction of S₉, catalyst, kooligomerizaciya, pyrolysis.

Постановка проблеми. Процеси піролізу та крекінгу вуглеводневої сировини є ключовими процесами вторинної переробки нафтопродуктів. Цільовими продуктами цих виробництв є насамперед етилен, а також пропілен і бутилен. Проте крім цільових продуктів в достатньо великих кількостях утворюються рідкі продукти піролізу, з яких виділяють фракції С₅ та С₉. Названі фракції є відходами етиленових виробництв, що потребують утилізації. Найраціональнішим способом їх утилізації є отримання із них коолігомерних продуктів. Такі продукти мають широкий спектр застосувань. Їх використовують в лакофарбовій, гумовотехнічній промисловості, виробництві паперу, друкарських фарб, антикорозійних покриттів, дорожніх покриттів, для оброблення деревини та виробництва ДВП, у виробництві різноманітних будівельних та композиційних матеріалів тощо.

Попри значні переваги гомогеннокаталітичної коолігомеризації, такі, як високі виходи, низька температура і короткий час процесу, ця технологія має і істотні недоліки, а саме: 1) висока вартість каталізаторів (AlCl₃, BF₃, TiCl₄ та ін., не кажучи вже про каталізатори Циглера-Натта), 2) складність роботи з ними (нестійкість на повітрі), 3) неможливість повторного використання каталізатора (він фактично є витратним матеріалом), 4) наявність стадій відмивання та нейтралізації коолігомеризату, в результаті чого утворюється велика кількість небезпечних для довкілля стічних вод (6 т на 1 т продукту [1]), 5) створення корозійно агресивних середовищ в апаратурі, 6) низька ненасиченість та темний колір одержаних продуктів. Наші дослідження спрямовані на розробку ефективної технології виробництва коолігомерних продуктів із відходів нафтохімічних виробництв без вищевказаних недоліків. Крім того, ця технологія повинна бути екологічно безпечною та недорогою. Використання гетерогенних каталізаторів кислотного типу дозволяє вирішити перелічені проблеми. Крім того, каталізатори такого типу мають такі переваги: 1) низька вартість та доступність, 2) відсутність складних стадій приготування, 3) відсутність проблеми зберігання, 4) світлий колір та висока ненасиченість одержаних продуктів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У попередніх дослідженнях як каталізатор коолігомеризації фракції C_9 було випробувано ряд різноманітних гетерогенних кислотних каталізаторів алюмосилікатної природи. Зокрема було досліджено ряд цеолітів, серед яких синтетичні: NaX, NaY, CaA, а також природний клиноптилоліт Сокирницького родовища Закарпатської області. Крім цеолітів було досліджено кілька алюмосилікатних матеріалів різного типу: бентонітова глини, монотермітова глина Часовоярського родовища, каолін і палигорськіт. Всі вище перелічені матеріали перед використанням піддавали кислотній активації.

Найефективнішими із названих каталізаторів виявилася активована бентонітова глина та дещо меншою мірою – палигорськіт.

Мета роботи. Доцільно дослідити закономірності процесу гетерогеннокаталітичної коолігомеризації фракції C_9 в присутності оптимального із досліджених каталізаторів – активованої бентонітової глини, при різних умовах (кількість каталізатора, тривалість процесу, температура).

Матеріали і методи. Об'єктом наших досліджень була фракція C_9 рідких продуктів піролізу дизельного палива (РПП ДП). Вміст здатних до олігомеризації (ненасичених) компонентів у цій фракції становить приблизно 55 %. Основними з них є стирол ($\approx 19\%$), дициклопентадієн ($\approx 18\%$) та вінілтолуоли ($\approx 8\%$). Головним насиченим компонентом фракції C_9 є ксилол.

Приготування каталізатора здійснювали шляхом активації природної бентонітової глини розчином кислоти. Активацію здійснювали 13 %-ю сірчаною кислотою в кількості 60 % моногідрату від маси абсолютно сухої речовини глини. Температура активації – $100\text{ }^\circ\text{C}$, тривалість – 6 год.[2, 3]. Глина і кислота неперервно перемішувались. Після активації глину кілька разів промивали дистильованою водою. Промитий каталізатор відфільтровували та сушили.

Олігомеризацію фракції C_9 рідких продуктів піролізу здійснювали в тригорлій колбі, оснащений мішалкою і холодильником, при продуванні інертним газом (аргоном). Колбу поміщали в термостат, нагрітий до температури процесу. Олігомеризацію здійснювали при температурах $40\text{--}140\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1–6 год при постійному інтенсивному перемішуванні. Кількість каталізатора в реакційній суміші 1–15 %. Перед використанням активовану бентонітову глину сушили при $100\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ протягом однієї години. Після завершення олігомеризації каталізатор відфільтровували під вакуумом. Здійснювали атмосферну та вакуумну відгонку до одержання в залишку кінцевого продукту.

Результати і обговорення. Було проведено досліди із 1, 5, 10 та 15 %-м вмістом активованої бентонітової глини в реакційній суміші. Той факт, що навіть при вмісті каталізатора 1 % вихід становить більше 10 % (особливо враховуючи те, що в процесі без каталізатора за даних умов він близький до нуля), свідчить про достатньо високу ефективність активованої бентонітової глини в процесі коолігомеризації фракції C_9 . Як видно з графіка, можна говорити про лінійну залежність між кількістю каталізатора та виходом нафто-полімерної смоли.

Такий результат можна назвати закономірним, оскільки у разі зростання кількості каталізатора, зростає кількість активних центрів, на яких можуть рости коолігомерні ланцюги. Отже, можна зробити висновок, що чим більша кількість каталізатора, тим краще. Проте можливість підвищення кількості каталізатора обмежується деякими факторами, які стосуються передусім технологічних аспектів промислового втілення даного процесу. При дуже високому вмісті каталізатора складно забезпечити перемішування, яке б дозволило рівномірно диспергувати каталізатор в

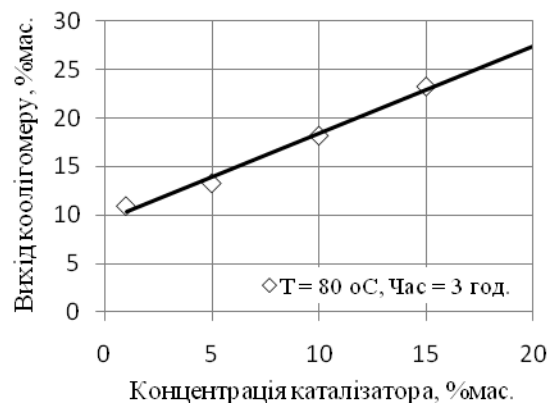


Рис. 1. Залежність виходу продукту від кількості каталізатора в реакційній суміші

об'ємі реакційної суміші. Перемішування густої суспензії вимагає підвищених затрат енергії. В протилежному разі значна його частина може просто лежати на дні реакційної ємності, не беручи активної участі в процесі. Для забезпечення ефективного перемішування суспензії каталізатора в фракції C₉ рідких продуктів піролізу найдоцільніше використовувати мішалку пропелерного типу [2]. Проте навіть така мішалка може не справитись із поставленим завданням при занадто великій кількості каталізатора. Ця технологія передбачає після стадії олігомеризації стадію відділення каталізатора від олігомеризату за допомогою фільтрування (бажано під вакуумом). Чим більша кількість каталізатора використовується, тим тривалішою буде стадія фільтрування, а у разі використання вакууму ще й більш енергоємною.

Крім наведеного вище є ще один фактор, який обмежує можливість підвищення вмісту каталізатора. Як показали дослідження при підвищенні кількості каталізатора в реакційній суміші отримуються коолігомерні продукти із меншою середньою молярною масою. Це можна пояснити тим, що при зростанні кількості активних кислотних центрів одночасно зароджується більша кількість ланцюгів, які через обмежену кількість мономерів в реакційній суміші і обмежений час процесу не можуть досягти великих розмірів. Оскільки бажаним є отримання коолігомеру не лише із максимальним виходом, але і з якомога більшою молярною масою, то надмірне збільшення кількості каталізатора є не доцільним.

Зрозуміло, що про лінійну залежність можна говорити тільки для певної ділянки залежності $\eta=f(C_k)$. При дуже низьких концентраціях каталізатора вихід буде різко зменшуватися, прямуючи до значень близьких до нуля для процесу без каталізатора. При підвищенні концентрації каталізатора залежність також відхилятиметься від лінійної через обмежену кількість речовин здатних до олігомеризації.

Залежність виходу НПС від тривалості проведення коолігомеризації є своєрідною кінетичною кривою, яка дає змогу побачити, як змінюється швидкість утворення продукту в часі.

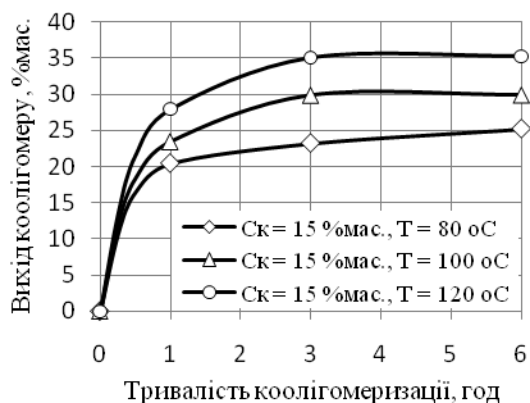


Рис. 2. Залежність виходу продукту від тривалості коолігомеризації

З графіка чітко видно, що основна кількість нафтополімерної смоли утворюється протягом першої години після початку процесу. При подальшому збільшенні тривалості коолігомеризації вихід НПС зростає дедалі повільніше. Так для процесу при температурі 80 °С при збільшенні тривалості в три рази, від 1-ї год до 3-х год вихід нафтополімерної смоли зростає приблизно на 3 мас. %, а при збільшенні в 6 разів (до 6-ти год) – менше ніж на 5 мас. %.

При проведенні процесу при температурах 100 та 120 °С залежність виходу від тривалості схожа, проте із деякими відмінностями. Як і при 80 °С основна маса продукту утворюється вже протягом першої години. При збільшенні часу до 3-х год вихід зростає різкіше ніж при 80 °С: приблизно на 6,4 мас. % (100 °С) і на 7,1 мас. % (120 °С). Проте збільшення тривалості коолігомеризації до 6-ти год практично не дозволяє підвищити вихід. Зі всього сказаного можна впевнено зробити висновок, що в даному процесі збільшення тривалості коолігомеризації понад 3 год є недоцільним.

Температура проведення процесу коолігомеризації істотно впливає на вихід продукту. Як видно з графіка при підвищенні температури вихід НПС лінійно зростає. Причому за тривалості коолігомеризації 3 год кожне підвищення температури на 20 °С підвищує вихід приблизно на 6,4 мас. %. Аналогічна залежність спостерігається і за тривалості 1 год. Щоправда тут вихід збільшується в середньому на 3,7 мас. %. За тривалості 6 год вихід зростає трохи повільніше ніж за 3 год. До температури 90 °С підвищення тривалості до 6 год є вигідним з погляду виходу, а при температурах вище 90 °С вихід, отриманий при тривалості 3 год є вищим. Зрозуміло, що при подальшому підвищенні температури залежність відхилятиметься від лінійної, асимптотично наближаючись до значення, що відповідає вмісту ненасичених компонентів у фракції

С₉. Вища температура полегшує дисоціацію поверхневих гідроксильних груп каталізатора, на яких відбувається ріст коолігомерних ланцюгів. Проте підвищення температури обмежується економічною доцільністю, адже використання дуже високих температур суттєво позначається на собівартості кінцевого коолігомерного продукту. Крім економічних міркувань важливим є й той факт, що при високих температурах істотно погіршується колір отриманих нафтополімерних смол. Смоли із темним кольором не можуть використовуватися в лакофарбових покриттях світлого кольору, та у виробництві паперу. Хоча при їх використанні у складі гум, дорожніх покриттів,

композиційних чи будівельних матеріалів колір не має значення.

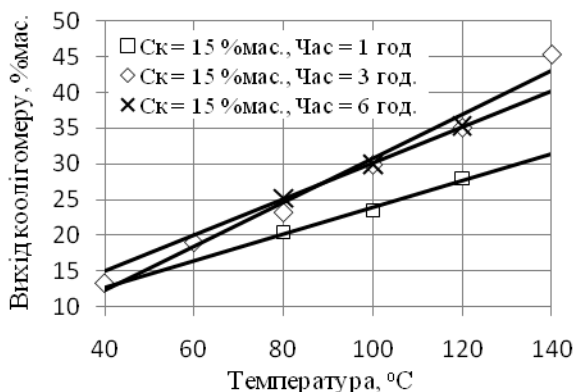


Рис. 3. Залежність виходу продукту від температури коолігомеризації

продукту впливає температура процесу: при її підвищенні на 20 °C вихід зростає в середньому на 6,4 мас. % (за тривалості коолігомеризації 3 год). Щоправда при високих температурах суттєво погіршується колір. Отже, оптимальними умовами процесу можна назвати Ск = 15 %, час = 1–3 год і T = 80–100 °C.

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. *Химия и технология нефтеполимерных смол.* – М.: Химия, 1999. – 312 с. 2. Мухленов И.П., Добкина Е.И., Дерюжжина В.И., Сороко В.Е. *Технология катализаторов.* – Л.: Химия, 1989. – 272 с. 3. Steudel A., Batenburg L.F., Fischer H.R., Weidler P.G., Emmerich K. *Alteration of swelling clay minerals by acid activation // Applied Clay Science.* – 2009. – № 44. – С. 105–115.

Висновки. Було досліджено, як змінюються виходи коолігомеру за різних умов проведення коолігомеризації: кількості каталізатора, тривалості процесу, температурі. Як і характерно для каталітичної коолігомеризації порівняно із радикальною, реакція відбувається швидко і основна маса продукту утворюється вже протягом першої години коолігомеризації. Подальше збільшення тривалості не спричиняє істотного підвищення виходу. Кількість каталізатора практично прямо пропорційна виходу нафтополімерної смоли. Найістотніше на вихід