

Самір Абдулрахман Салех. Розробка технології одержання нафтополімерних смол з гідроксильними групами: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Львів, 1999. 18с. 12. Дзіняк Б.О. Технологія одержання нафтополімерних смол олігомеризацією фракції C₉: Автореф. ... дис. канд. техн. наук. Львів. 1995. 19 с.

УДК 678.747.

І.Є. Никулишин, Г.М. Рипка

Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра технології органічних продуктів

КАТАЛІТИЧНІ КОМПЛЕКСИ – КАТАЛІЗАТОРИ ПРОЦЕСУ СИНТЕЗУ НАФТОПОЛІМЕРНИХ СМОЛ

© Никулишин І.Є., Рипка Г.М., 2000

Подано результати досліджень процесу синтезу НПС олігомеризацією ненасичених сполук, що містяться у фракції C₉ (температура кипіння 423–473 К) рідких продуктів піролізу в присутності каталітичних систем на основі кислот Льюїса.

The result of aromatic petroleum resins (APR) synthesis process by oligomerization of unsaturated compounds countaining in C₉ fraction (ranges of boiling 423–473 K) of liquid pirolysis products in the presens of complex catalytical systems on the Luis asids base, was shown.

Синтез нафтополімерних смол (НПС) найчастіше здійснюють за допомогою галогенідів металів – каталізаторів Фріделя-Крафтса та комплексів на їх основі [1]. Оскільки природа каталізатора, співкаталізатора та співвідношення компонентів каталітичної системи істотно впливає на перебіг реакції олігомеризації [2,3], доцільним є вивчення олігомеризації алкенилароматичних вуглеводнів фракції C₉ у присутності різних каталітичних систем.

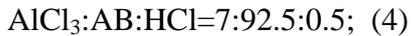
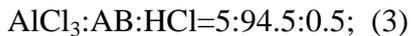
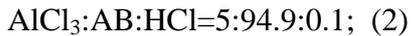
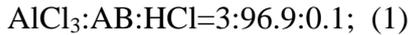
Попередньо розроблена технологія одержання нафтополімерних смол олігомеризацією мономерів фракції C₉ у присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса (AlCl₃, ZnCl₂, FeCl₃) [4]. При цьому як побічний продукт процесу одержують атмосферний відгін, що містить % мас.: ксилолів – 37,49; етилтолуолу – 15,63; псевдокумолу – 14,99. Подавання порошку хлориду алюмінію в систему є незручним, тому доцільно його замінювати рідкими каталітичними комплексами з ароматичними вуглеводнями. Такі комплекси краще зберігати, вони легко утворюють емульсію з реакційною масою, що значно підвищує їх каталітичну активність.

З метою вдосконалення технології одержання НПС олігомеризацією ненасичених мономерів фракції C₉ у присутності попередньо вказаних каталізаторів та їх комплексів [4], а також зменшення виходу побічного продукту – атмосферного відгону – доцільним є дослідження можливості синтезу і подальшого застосування у цій реакції комплексного каталізатора на основі хлориду алюмінію, атмосферного відгону та хлориду водню (як співкаталізатора).

Відомо [3], що максимальна швидкість олігомеризації досягається при певному співвідношенні компонентів каталізатора. Різниця в стехіометрії істотно відображається на ініціюючій активності вихідних комплексів. Тому вихід і молекулярна маса олігомерів, синтезованих в присутності комплексних каталізаторів такого типу, чутливі до їх стехіометричного складу.

Детальний механізм дії каталітичних комплексів – специфічний для різних каталізаторів та середовищ і, як результат, у кожному випадку одержують індивідуальні значення співвідношення компонентів каталітичного комплексу. Тому доцільним є встановлення залежності швидкості олігомеризації від співвідношення компонентів та концентрації каталізатора для кожної каталітичної системи.

З цією метою проведено дослідження олігомеризації ненасичених мономерів фракції C_9 за таких умов реакції: температура -353 К; тривалість олігомеризації – 3 год.; з застосуванням каталітичних комплексів на основі хлориду алюмінію такого складу, % мас.:



Вуглеводні, що непрореагували, вилучили з реакційної маси дистиляцією. Одержані результати подані у таблиці.

Вихід та характеристики нафтополімерних смол, синтезованих у присутності каталітичного комплексу $AlCl_3 : AB : HCl$

C_{AlCl_3} * в кат. комплексі, % мас.	** Концентрація каталітичного комплексу, % мас.	Густина олігомеризату, kg/m^3	Атмосферний відгін, % мас.	Втрати, % мас.	Колір, мг $J_2/100\text{ cm}^3$	Молекуляр-на маса
C_{HCl} в кат. комплексу, % мас.		Вихід, % мас.	Вакуумний відгін, % мас.			Температура розм'якшення, К
3 / 0.1	1	918 / 5.4	79.0 / 13.8	1.8	40-60	697 / 379
	3	920 / 8.7	88.4 / 2.2	0.7	40-60	690 / 370
	5	921 / 11.0	50.2 / 36.6	2.2	60-80	640 / 358
	7	926 / 12.2	87.0 / -	0.8	60-80	627 / 358
5 / 0.1	1	921 / 7.4	87.0 / 2.2	3.4	80-100	710 / 378
	3	925 / 11.9	82.5 / 3.1	2.5	80-100	630 / 369
	5	928 / 12.3	84.9 / -	2.8	60-80	575 / 359
	7	930 / 14.0	84.3 / -	1.7	60-80	545 / 356
5 / 0.5	1	921 / 8.1	91.3 / -	0.6	40-60	556 / 369
	3	924 / 11.4	87.9 / -	0.7	40-60	518 / 363
	5	926 / 14.2	84.0 / -	1.8	80-100	480 / 360
	7	928 / 16.4	82.4 / -	1.2	80-100	400 / 359
7 / 0.5	1	923 / 8.1	89.9 / -	2.0	60-80	535 / 368
	3	924 / 12.0	85.6 / -	2.4	60-80	503 / 363
	5	926 / 16.0	80.3 / -	5.4	80-100	465 / 360
	7	931 / 18.0	80.1 / -	1.9	100-120	410 / 358

Примітки: * В розрахунку на атмосферний відгін.

** В розрахунку на фракцію C_9 .

Встановлено, що максимального виходу НПС 18 % (мас.) досягають, здійснюючи олігомеризацію з застосуванням каталітичного комплексу, співвідношення компонентів якого становить, % мас.: $AlCl_3:AB:HCl=7:92.5:0.5$ (концентрація каталізатора – 7,0 % мас. в розрахунку на фракцію C_9). Проте синтезована НПС характеризується низькою температурою

розм'якшення (358 К) та високим показником кольору (100–120 мг J₂/100 см³), що обмежує можливість її подальшого застосування в лакофарбовій промисловості.

Як свідчать одержані результати (таблиця), у присутності каталітичних комплексів (2) та (3) одержуюють нафтополімерні смоли з виходом 7.45 – 4.04 і 8.03 – 16.42 % мас., відповідно. Як попередньо зазначалося, для утворення каталітичного комплексу, а також для покращання розчинності хлориду алюмінію в ароматичних вуглеводнях (зокрема, в атмосферному відгоні), необхідною умовою є присутність в реакційній масі таких сполук, як соляна кислота, вода, хлоралкани.

Високі концентрації співкаталізатора істотно зменшують довжину ланцюга при олігомеризації, що є причиною зниження молекулярної маси синтезованих смол. Попередньо встановлено [4], що надлишок соляної кислоти в системі 0,7 – 1,5 % мас. веде до швидкої витрати мономерів та зменшення виходу НПС.

Очевидно, поряд з олігомерами, за цих умов відбувається утворення хлорподібних алкенілароматичних вуглеводнів внаслідок взаємодії координаційного комплексу мономер – AlCl₃*AB з галогеноводнем [3]. Низькі концентрації співкаталізатора не впливають на реакцію.

Тому в реакції олігомеризації алкенілароматичних та дієнових мономерів фракції С₉ концентрацію хлориду водню в інтервалі 0,1–0,5 % мас. не досліджували. НПС, синтезовані з застосуванням каталітичного комплексу (3), характеризуються максимальним виходом 16,42 % мас., температурою розм'якшення – 359 К, молекулярною масою – 400 в.о.

НПС, одержана олігомеризацією мономерів фракції С₉ у присутності каталітичного комплексу (2), характеризується виходом 14,04 % мас., температурою розм'якшення – 353 – 373 К (залежно від умов дистиляції), молекулярною масою – 545 в.о.

Температура розм'якшення, колір та вихід твердої НПС істотно залежать як від хімічного та фракційного складу вихідної сировини, так і від технології їх одержання. При однаковому режимі олігомеризації температуру розм'якшення та колір НПС можна регулювати за рахунок зміни умов дистиляції олігомеризату, а саме – зміни ступеня вилучення непрореагованих вуглеводнів і рідких олігомерів.

У результаті проведених досліджень встановлено, що зростання концентрації каталітичного комплексу від 1,0 до 7,0 % мас. (в розрахунку на фракцію С₉) спричиняє зменшення молекулярної маси синтезованих НПС (від 697 до 627 в.о. – для НПС із співвідношенням компонентів каталітичного комплексу AlCl₃:AB:HCl = 3:96.9:0,1 та від 545 до 710 в.о. – для НПС із співвідношення компонентів, відповідно, 5,0:94.9:0,1). При цьому також спостерігається зменшення температури розм'якшення НПС – від 378 до 356 К, погіршення кольору НПС (до 100 мгJ₂/100см³).

На основі проведених досліджень можна зробити висновок, що ефективним в реакції каталітичної олігомеризації фракції С₉ є комплекс, де співвідношення компонентів AlCl₃:AB:HCl становить % мас. 5,0:94,9:0,1. Концентрація каталітичного комплексу в системі – 3 % мас. Поте використання каталітичної системи AlCl₃:AB:HCl має і недоліки: при зберіганні відбувається згущення комплексу, що суттєво зменшує активність каталізатора і вимагає зміни технологічного режиму в процесі одержання НПС. Внаслідок високої в'язкості, каталітичний комплекс погано відмивається від олігомеризату нейтралізуючими агентами (водо-, гідроксид натрію), що істотно погіршує колір смоли.

1. Думский Ю.В. *Нефтеполимерные смолы*. М., 1988. 2. Оудин Дж. *Основы химии полимеров / Пер. с англ.* // Под ред. В.В.Коршака. М., 1977. 3. Пlesh П.Г. *Катионная полиме-*

ризация. М., 1966. 4. Никулишин И.С. Технология одержання нафтополімерних смол каталітичною олігомеризацією фракції С₉. Дис. ... канд.техн.наук. Львів, 1995. 130 с.

УДК 541.128.13

О.Г. Дідик., О.Є. Барановська,
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

МОДИФІКУВАННЯ КЛІНОПТИЛОЛІТУ

© Дідик О. Г., Барановська О. Є., 2000

Досліджено йонообмінні властивості зразків карпатського кліноптилоліту, модифікованих розчинами NaOH, солей (NH₄Cl, NH₂OH·HCl, Na₂CO₃), а також комбінованою обробкою розчином NH₄Cl з подальшим прожарюванням.

It was investigated the ionoexchanging properties of the different samples of Carpatian clinoptilolite, which was modified by solution of NaOH, salts (NH₄Cl, NH₂OH·HCl, Na₂CO₃), and also by treating of NH₄Cl solution and then by calcination.

Природний цеоліт – карпатський кліноптилоліт (Кл), крім багатьох своїх цінних властивостей, має ще і йонообмінні. Застосування його для очищення води замість синтетичних йонообмінників не тільки здешевить процес, але дасть змогу ефективніше використовувати природні ресурси України. Ми досліджували йонообмінні властивості [1] (статичну обмінну ємність за хлоридною кислотою COE_{HCl} і натрію гідроксидом COE_{NaOH}) зразків Кл Сокирницького родовища фракції 1–1,5 мм, модифікованих розчинами солей (NH₄Cl, NH₂OH·HCl, Na₂CO₃), NaOH і комбінованою обробкою розчином NH₄Cl з подальшим прожарюванням.

Таблиця 1

Обробка Кл розчинами NH₄Cl

Концентрація розчину, мас. %	Час обробки, доба	Маса зразка, г		COE _{NaOH} , ммоль/г
		до обробки	після обробки	
5	1	1,00	1,00	0,44
5	4	1,00	1,00	0,19
5	5	1,00	1,00	0,24
5	7	1,00	0,95	0,20
10	1	1,00	1,00	0,47
10	4	1,00	1,00	0,19
10	5	1,00	1,00	0,24
10	7	1,00	0,95	0,97
15	1	1,00	0,83	0,48
15	4	1,00	1,05	0,19
15	5	1,00	1,00	0,24
15	7	1,00	0,95	0,34

Примітка: Для усіх оброблених NH₄Cl зразків COE_{HCl} менше 0,1 ммоль/г.