

ТЕХНОЛОГІЯ ПРОДУКТІВ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ

УДК 678. 747

Д.Б. Кічура, Р.О. Субтельний, Р.Б. Долошицький, Б.О. Дзіняк, Є.М. Мокрий
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра технології органічних продуктів

МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ НАФТОПОЛІМЕРНИХ СМОЛ

© Кічура Д.Б., Субтельний Р.О., Долошицький Р.Б., Дзіняк Б.О., Мокрий Є.М., 2000

Наведено результати олігомеризації функціональних нафтополімерних смол (ФНПС) на основі фракції C_9 – побічного продукту етиленових виробництв. Введення у структуру смоли ланок модифікатора суттєво покращує їх фізико-хімічні показники.

In this work the results of functional aromatic petroleum resins (FAPR) olygomerization, obtained on the base C_9 fraction – by-products of ethylene production, are given in this approach. The introduction of modifier links into resins structure has significantly improved their physical and chemical characteristics.

Інтенсивний розвиток нафтопереробної промисловості сприяв появі нової групи плівкоутворювачів – нафтополімерних смол (НПС). Різноманітні галузі промисловості України споживають велику кількість дорогих та дефіцитних продуктів природного походження. Їх заміна на дешеві та доступні синтетичні аналоги має важливе народно-господарське значення. До таких аналогів належать низькомолекулярні НПС, які одержують з дешевої нафтохімічної сировини, а саме – рідких продуктів піролізу (РПП), що утворюються при переробці нафтопродуктів чи природного газу. Загалом, РПП являють собою суміш насичених та ненасичених аліфатичних, циклоаліфатичних і ароматичних вуглеводнів [1].

Для синтезу НПС економічно доцільним є використання сировини, що містить не менше 30 % мас. ненасичених реакційноздатних вуглеводнів (так званих смолоутворювальних компонентів). У РПП етиленових виробництв цінні дієни та арилалкени концентруються, найперше, у легкокиплячій фракції C_5 (303–343 К) та у фракції $C_8 - C_9$ (403–473 К). Сумарний вміст цих фракцій у піроконденсаті становить $\sim 30-40$ % мас. [2]. Вихід та склад олефінвмісних фракцій C_5 і $C_8 - C_9$ залежить від сировини та умов піролізу. Так, фракція C_5 містить багато дієнових мономерів: ізопрену – 20–25 % мас., циклопентадієну (ЦПД) – 20–25 % мас., піперилєнів – 10–15 % мас. У фракції $C_8 - C_9$ концентруються алкенілароматичні вуглеводні (стирол і його гомологи), інден та дициклопентадієн (ДЦПД) [1, 3, 4].

Синтез НПС здійснюють співолігомеризацією ненасичених вуглеводнів, які містяться в РПП. У промисловості для виробництва таких смол застосовують як йонну (каталітичну), так і радикальну (термічну чи ініційовану) олігомеризацію [4, 5]. Основним недоліком одержуваних смол є те, що вони не містять ніяких функціональних груп, крім ненасичених подвійних зв'язків, що різко звужує їх подальше застосування. Для покращання характеристик НПС та розширення галузей їх використання вдаються до їх модифікації α , β -ненасиченими багато- та одноосновними кислотами, їх ангідридами, ефірами та нітрилами

або навіть олігомерними чи високомолекулярними сполуками, що виконують роль модифікуючої домішки. Так, в наших попередніх роботах [6–8] була показана можливість одержання ФНПС хімічною модифікацією готових НПС, одержаних на основі фракції С₉ РПП дизельного палива, з малеїновим ангідридом (МА), акриловою (АК) та кротоною (КК) кислотами. Технологічнішим є метод одержання ФНПС співолігомеризацією вихідної сировини з різними модифікуючими домішками чи іншими вуглеводневими компонентами.

Перспективними методами одержання НПС з кінцевими функціональними групами є олігомеризація олефінівмісних фракцій РПП у присутності азоініціаторів: з епоксидними, кислотними та гідроксильними групами. Так, синтезували ФНПС на основі фракції С₉ РПП бензину та дизельного палива з використанням: 4,4'-азо-біс-(2,3-епоксіпропоксі(4-ціанпентанонітрилу)) з епоксидними групами [9], 4,4'-азо-біс-(4-ціанпентанової) та пероксидиглутарової кислот, отримують карбоксилвмісні НПС [10], 2,2'-азо-біс-(5-гідрокси-2-метилпентанонітрилу), одержані НПС з гідроксильними групами [11].

Мета роботи: визначення впливу методів одержання ФНПС на фізико-хімічні характеристики одержуваних адуктів.

Таблиця 1

Фізико-хімічні показники та вуглеводневий склад фракції С₉

№ п/п	Найменування показників	Фракція с ₉
1	Зовнішній вигляд	Прозора рідина світло-жовтого кольору без сторонніх вкраплень
2	Густина, кг/м ³	921
3	Молекулярна маса	125
4	Бромне число, г Br ₂ /100 г	132
5	Колір, мг I ₂ /100 см ³	7
6	Показник заломлення, n _d ²⁰	1.514
7	Фракційний склад, К: початок кипіння 95% кінець кипіння	422 467 473
8	Вміст води, % мас.	0.3
9	Вуглеводневий склад, % мас.:	
	етилбензол	1.43
	м, п-ксилоли	12.87
	стирол	17.85
	ізопропілбензол	0.16
	н-пропілбензол	0.44
	о,м,п-етилтолуоли	5.99
	алілбензол	0.67
	триметилбензол	6.72
	α-метилстирол	1.60
	β-метилстирол	0.32
	о,м,п-вінілтолуоли	6.99
	індан	0.45
	нафталін	0.26
	дициклопентадієн (ДЦПД)	18
	інден	1.25
	димери (ЦПД+м-ЦПД)	10.28
	метилінден	0.6
	неідентифіковані	14.12

Співолігомеризацію фракції C_9 піролізу дизельного палива проводили при оптимальних умовах: температура – 453 К, тривалість процесу – 6 год., концентрація модифікатора – 5–20 % мас. (у розрахунку на фракцію), концентрація ініціатора - пероксид ди-*трет*-бутилу – 1 % мас.[12]. Основні фізико-хімічні показники та вуглеводневий склад фракції C_9 наведено у табл. 1. Вуглеводні, що непрореагували, вилучали, проводячи атмосферну та вакуумну дистиляцію олігомеризату.

Радикальна олігомеризація є одним з найпоширеніших методів синтезу НПС, тому в нашому випадку для порівняння впливу методів синтезу ФНПС на фізико-хімічні показники одержуваних продуктів використовували термічний та ініційований методи синтезу. У результаті проведених досліджень встановили, що смоли одержані термічною співолігомеризацією відрізняються підвищеною ненасиченістю олігомеризату (рис. 1) порівняно з такими самими смолами, отриманими методом ініційованої співолігомеризації. Густина олігомеризату збільшується пропорційно до зростання концентрації модифікуючої домішки в реакційній масі, але порівняно з методом синтезу смоли одержані шляхом термічної співолігомеризації, є меншими, ніж ініційованої.

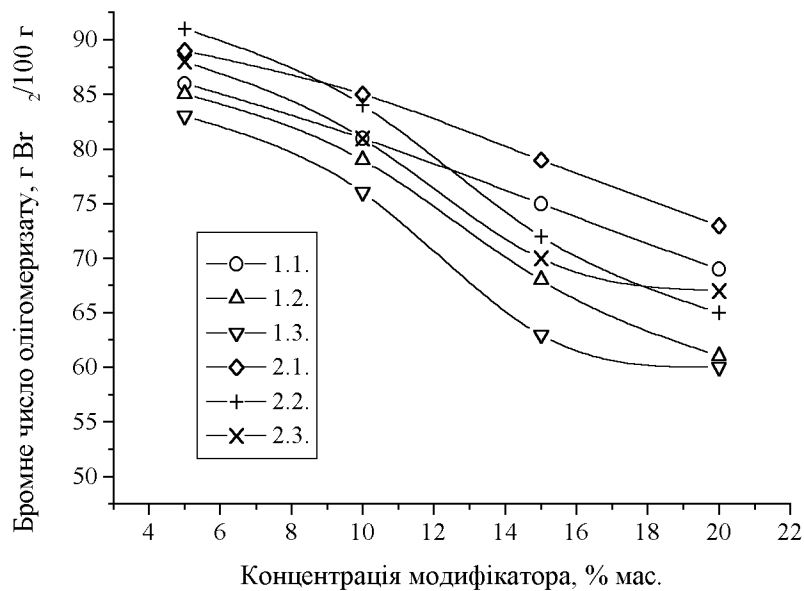


Рис. 1. Залежність бромного числа олігомеризату від концентрації модифікатора:

- 1 – ініційована співолігомеризація МА (1), АК (2), КК (3);
 2 – термічна співолігомеризація МА (1), АК (2), КК (3)

При співолігомеризації фракції C_9 з МА, АК та КК збільшення концентрації модифікуючої домішки призводить до підвищення числа омилення (у випадку з МА) та кислотного числа ФНПС. Ці числа є важливими характеристиками у випадку подальшого застосування синтезованих ФНПС. Вихід цих смол у перерахунку на вихідну сировину зі збільшенням концентрації модифікатора збільшується, але термічні ФНПС мають менший вихід (рис. 2). Порівнюючи одержані результати (табл. 2, 3) потрібно відзначити, що співолігомерні ФНПС, одержані термічним методом, мають вищу ненасиченість (бромне число) та температуру розм'якшення. Молекулярна маса, число омилення та кислотне число практично не відрізняються.

Таблиця 2

Залежність фізико-хімічних показників ФНПС від концентрації МА

№ п/п	Найменування показників	5 % мас.	10 % мас.	15 % мас.	20 % мас.
ініційована співолігомеризація					
1.	Температура розм'якшення, К	354	360	365	371
2.	Бромне число, г Вг ₂ /100 г	46	41	35	30
3.	Колір за ЙМШ, г J ₂ /100 см ³	20-30	20-30	30	30
4.	Молекулярна маса (кріоскопія)	671	690	715	769
5.	Кислотне число, мг КОН/г	17	23	37	40
6.	Число омилення, мг КОН/г	81	115	166	191
термічна співолігомеризація					
1.	Температура розм'якшення, К	360	365	369	377
2.	Бромне число, г Вг ₂ /100 г	51	49	42	36
3.	Колір за ЙМШ, г J ₂ /100 см ³	20-30	30	30	30
4.	Молекулярна маса (кріоскопія)	690	715	744	806
5.	Кислотне число, мг КОН/г	19	25	38	44
6.	Число омилення, мг КОН/г	85	119	170	199

Таблиця 3

Залежність фізико-хімічних показників ФНПС від концентрації модифікатора

№ п/п	Найменування показників	5% мас.	10 % мас.	15 % мас.	20 % мас.
АК – ініційована співолігомеризація					
1.	Температура розм'якшення, К	398	390	376	361
2.	Бромне число, г Вг ₂ /100 г	31	25	22	20
3.	Колір за ЙМШ, г J ₂ /100 см ³	30-40	30	20-30	20
4.	Молекулярна маса (кріоскопія)	573	610	681	685
5.	Кислотне число, мг КОН/г	40	82	126	152
КК – ініційована співолігомеризація					
1.	Температура розм'якшення, К	356	363	371	385
2.	Бромне число, г Вг ₂ /100 г	32	28	26	23
3.	Колір за ЙМШ, г J ₂ /100 см ³	50	50-60	60	70
4.	Молекулярна маса (кріоскопія)	602	630	695	717
5.	Кислотне число, мг КОН/г	35	80	105	129
АК – термічна співолігомеризація					
1.	Температура розм'якшення, К	399	393	378	365
2.	Бромне число, г Вг ₂ /100 г	36	31	27	23
3.	Колір за ЙМШ, г J ₂ /100 см ³	30	30	20-30	20
4.	Молекулярна маса (кріоскопія)	609	675	741	798
5.	Кислотне число, мг КОН/г	42	85	130	159
КК – термічна співолігомеризація					
1.	Температура розм'якшення, К	358	365	374	387
2.	Бромне число, г Вг ₂ /100 г	35	32	30	25
3.	Колір за ЙМШ, г J ₂ /100 см ³	50	60	70	80
4.	Молекулярна маса (кріоскопія)	641	686	754	803
5.	Кислотне число, мг КОН/г	39	83	119	144

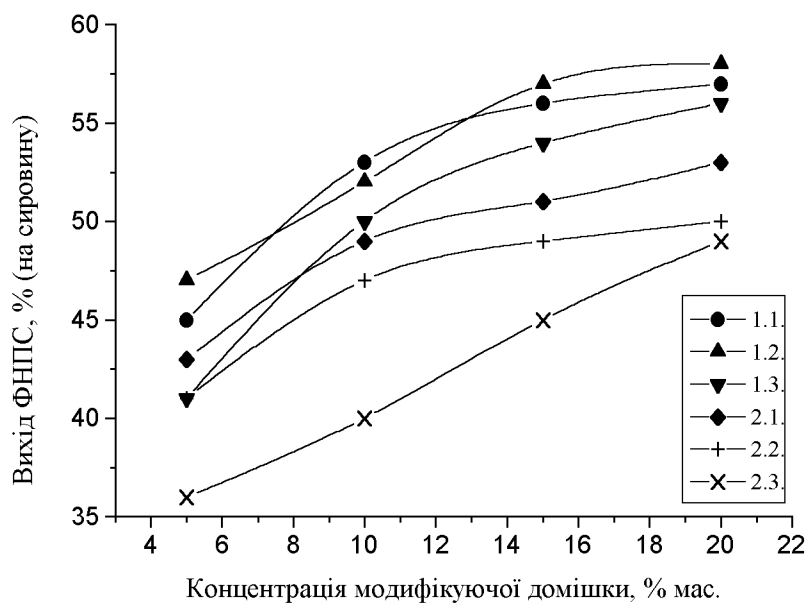


Рис. 3. Залежність виходу ФНПС від концентрації модифікатора:
 1 – ініційована співолігомеризація МА (1), АК (2), КК (3);
 2 – термічна співолігомеризація МА (1), АК (2), КК (3)

Процес термічної співолігомеризації технологічно є досить простим, його недоліком є невисокий вихід смоли. При ініційованому методі технологія процесу практично аналогічна, але вимагає застосування пожежо- та вибухонебезпечного ініціатора [4, 5, 12].

У результаті проведених досліджень встановлено, що кожен з методів синтезу ФНПС має свої переваги та недоліки, і може з успіхом застосовуватися для синтезу таких смол, які знаходять дедалі ширше застосування в різноманітних галузях народного господарства.

1. Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.Б., Мухина Т.Н., Аверх Г.Л. *Переработка жидких продуктов пиролиза*. М., 1985. 2. Алиев В.С., Альтман Н.Б. *Синтетические смолы из нефтяного сырья*. М. - Л., 1965. 3. Думский Ю.В. *Технология нефтеполимерных смол термической олигомеризацией фракций продуктов пиролиза углеводов*: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. Львов, 1992. 45 с. 4. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. *Химия и технология нефтеполимерных смол*. М., 1999. 5. Хайр Самер Салим. *Технологія одержання нафтополімерних смол співолігомеризацією олефінівмісних фракцій C₅ і C₉*: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Львів, 1999. 17с. 6. Мокрий Є., Дзіняк Б., Кічура Д. *Модифіковані нафтополімерні смоли – компоненти протикорозійних та інших захисних покриттів* // *Мат. V Міжнар. конф.-виставки "Проблеми корозії і протикорозійного захисту конструкційних матеріалів" (Корозія – 2000), 6 – 9 червня 2000 року / Спецвипуск "Фізико-хімічна механіка матеріалів"*. Львів, 2000. Т.1. С. 423–426. 7. Березовська Н.І., Кічура Д.Б., Шибанов С.В., Магорівська Г.Я. *Хімічна модифікація нафтополімерних смол* // *Вісн. ДУ "Львівська політехніка"*. 1999. № 374. С. 101–104. 8. Дзіняк Б.О., Кічура Д.Б., Березовська Н.І. *Одержання малейнізованих нафтополімерних смол* // *Вісн. ДУ "Львівська політехніка"*. 2000. № 395. С.74–78. 9. Гринишин О.Б. *Одержання нафтополімерних смол з епоксидними групами*: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Львів, 1997. 17с. 10. Чайківський О.В. *Технологія одержання нафтополімерних смол з кінцевими карбоксильними групами*: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Львів, 1999. 18с. 11. Альмаури

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.