

ІННОВАЦІЙНЕ ОБЛАДНАННЯ ХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ

3. Смит Р., Клемеш Й., ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л., Капустенко П.А., Ульянов Л.М. Основы интеграции тепловых процессов. – Харьков, НТУ «ХПИ», 2000. – 456 с.
4. Nakaiwa M., Ohmori T. Innovation in distillation processes. – “Synthesiology.” English edition, 2009, v.2, No. 1, p. 55–63.
5. ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л., Готлинська А.П. та ін. Процеси та апарати хімічної технології. Підручник. У двох книгах. Книга 2/ Під заг. ред. Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКОГО. – Харків: НТУ «ХПИ», 2007. – 540 с.

References

1. Himich, O.I., Perevertajlenko, O.Yu., Gorbunov, K.O., Ryabova, I.B. (2012) “To the problem of complex heat integration of rectification of water-ethanol mixture”, *Naukovi praci, Vipusk 41, T.2, Odes'ka nacional'na akademiya harchovih tekhnologij*, pp. 170–173.
2. Lebedev, P.D. (1972), *Teploobmennye, sushil'nye i holodil'nye ustanovki*. Uchebnik dlya studentov tekhnicheskikh vuzov [Heat-exchange, drying and refrigeration apparatuses], 2nd ed., Ehnergiya, Moscow, USSR.
3. Smit, R., Klemesh, J., Tovazhnyanskij, L.L., Kapustenko, P.A., Ul'ev, L.M. (2000), *Osnovy integracii teplovyh processov* [Bases of heat processes integration], NTU HPI, Har'kov, Ukraine.
4. Nakaiwa, M., Ohmori, T., (2009), Innovation in distillation processes, “Synthesiology.” English edition, , v.2, No. 1, pp. 55–63.
5. Tovazhnyanskij, L.L., Gotlins'ka A.P. et al. (2007), *Procesi ta aparati himichnoї tekhnologії. Pidruchnik* [Processes and apparatuses of chemical technology], in L.L. Tovazhnyanskij (ed.), NTU HPI, Harkiv, Ukraine

УДК 678:67.08:544.478

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ДЕЗАКТИВАЦІЇ КООЛІГОМЕРИЗАТУ ІЗ ФРАКЦІЇ C₉ ОТРИМАНОГО ДВОСТАДІЙНИМ ТЕРМІЧНО-КАТАЛІТИЧНИМ СПОСОБОМ

STUDY OF DEACTIVATION COOLIGOMERIZATE OBTAINED FROM C₉ FRACTION BY TWO-STAGE THERMAL-CATALYTIC METHOD

Гнатів З.Я., канд. тех. наук, Никулишин І.Є., д-р тех. наук, доцент,
 Гузьова І.О., канд. тех. наук, доцент, Матківська І.Я., канд. тех. наук
 Національний університет “Львівська політехніка”, м. Львів
 Hnativ Z.Ya. PhD, Nykulyshyn I.Ye., Sc.D., Huzova I. O. PhD, Matkivska I. Ya. PhD
 National University “Lviv Polytechnic”, Lviv, Ukraine

Copyright © 2016 by author and the journal “Scientific Works”.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>ONAF
Open Access

Наявність каталізатора в коолігомеризатіна стадії дистиляції, яка здійснюється при температурах до 463 K, робить негативний вплив на колір кінцевого продукту. Традиційна технологія виробництва нафтополімерних смолияхом каталітичної коолігомеризації фракції C₉, передбачає розклад каталізатора водою, нейтралізацією лугом або розчином соди, з подальшим промиванням і відділення органічної фази, яка піддається очистці. Проте, такий метод робить технологію занадто складним, внаслідок додаткових стадій промивання, нейтралізації і відділення, а також потребує додаткового обладнання. Крім того, цей підхід призводить до утворення великої кількості стічних вод. В останні роки було запропоновано новий підхід до дезактивації каталізатора, що полягає в реакції останніх з епоксидними сполуками. Таким чином, каталізатор дезактивується і продукти реакції дезактивація добре сумісні з нафтополімерними смолами, не погіршують їх колір і немає необхідності вилучати їх з продукту. Оксид пропілену був визначений як оптимальний дезактивуючий агент. Дезактивація проводили температурі другої стадії (353 K) протягом 0,5 год. при молярному співвідношенні ОП / AlCl₃ = 5/1.

ІННОВАЦІЙНЕ ОБЛАДНАННЯ ХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ

В цій статті представлено дослідження впливу дезактивації каталізатора оксидом пропілену на вихід і властивості нафтополімерних смол, отриманих двоступеневою термічно-каталітичною коолігомеризацією в оптимальних умовах.

Presence of the catalyst in cooligomerizate on distillation stage, which is carried out at temperatures up to 463 K, has negative effect on the product colour. Conventional technology of HR production from C9 fraction by catalytic method stipulates the catalyst decomposition with water, neutralization by alkali or soda solution, followed by washing and separation of the organic phase, which is then undergone stripping. However, such method makes technology too complicated, due to the additional stages of washing, neutralization and separation, requiring additional equipment. In addition, this approach results in formation of great amount of waste water. In last years a new approach to catalyst deactivation, consisting in reaction of the latter with epoxy compounds, has been suggested. The catalyst is, thus, deactivated, and deactivation reaction products are well compatible with HR, do not deteriorate its colour and are not to be isolated from the product. Propylene oxide was determined to be the optimal deactivating agent. Deactivation was carried out at the second stage temperature (353 K) for 0,5 h. at molar ratio PO/AlCl₃ = 5/1.

The effect of the catalyst deactivation by propylene oxide on yield and properties of HR, produced by two-stage thermal-catalytic method under conditions, found to be optimal in terms of yield and softening point, is represented in this article.

Ключові слова: фракція C₉, катіонна коолігомеризація, коолігомери, нафтополімерні смоли, побічні продукти піролізу.

Keywords: C₉ fraction; cationic cooligomerization; cooligomers; hydrocarbon resins; liquid pyrolysis products.

Разом з цільовими газоподібними продуктами піролізу вуглеводневої сировини (етиленом, пропіленом) утворюється до 20-40 % рідких продуктів піролізу (РПП), кваліфіковане використання яких має економічне та екологічне значення. Одним з напрямків переробки РПП є коолігомеризація їх ненасичених компонентів з отриманням коолігомерів (нафтополімерних смол), що є заміниками дорогих та дефіцитних продуктів природного походження. Коолігомери, отримані із фракції C₉ рідких продуктів піролізу, використовують у лакофарбовій промисловості в якості плівкоутворювача, як замітник рослинних олій; у целюлозно-паперовій промисловості - в якості замітника каніфолі у складі проклеюючих композицій і клейових дисперсій при виробництві паперу; в гумовотехнічній промисловості - в якості пластифікаторів при виробництві та регенерації гуми для покращення пластоеластичних властивостей і міцності гуми та вулканізаторів; у виробництві друкарських фарб - для покращення технологічних властивостей фарб; у виробництві антикорозійних і захисних покриттів - для підвищення адгезійних властивостей фарб і мастик, надання водовідштовхувальних властивостей матеріалам [1-2].

Однією із технологічних операцій при виробництві нафтополімерних смол, що безпосередньо впливає на якість кінцевого продукту є дезактивація каталізатора. Класичними способами дезактивації що дотепер широко застосовуються у промисловості є обробка коолігомеризату водними розчинами лугів [3-6], водним розчином Na₂CO₃ і водою [7] або водою і парою з наступним відділенням непрореагованих вуглеводнів [8]. Для інактивації каталізатора або каталітичного комплексу та його видалення з коолігомеризату в роботі [9] автори пропонують як нейтралізуючий агент використовувати 28 % -вий розчин аміаку. Поряд з низькою вартістю цих процесів, утворюється значна кількість стічних вод та з'являється проблема їх утилізації. При застосуванні водних розчинів лугів, в процесі нейтралізації, можуть утворюватися стійкі емульсії, які важко зруйнувати та виділити продукт. Вищесказане призводить до підвищення зольності одержуваних смол та значних втрат цінних продуктів з відпрацьованими розчинами.

Особливий інтерес привертають до себе способи, які б могли забезпечити переведення компонентів каталітичного комплексу в сполуки, наявність яких в кінцевому продукті не погіршувало б його властивостей. При цьому значно спрощується технологія процесу, оскільки виключаються стадії видалення залишків каталітичного комплексу з готового продукту, зменшується кількість стічних вод та інших відходів виробництва, що покращує екологічність процесу в цілому.

В останні роки в якості дезактиваторів стали застосовувати органічні основи, зокрема, оксиди олефінів [10-12]. У роботі [12] авторами запропоновано спосіб дезактивації каталізатора Циглера-Натта 1,2- епоксисполукою, загальної формули H₂C-O-CH-R. Даний спосіб дозволяє позбутися недоліків нейтралізації водними розчинами лугів та аміаку. Продукти нейтралізації залишаються у складі НПС, що спрощує технологічну схему та зменшує металоємність процесу.

У роботі [13] запропоновано оксид пропілену в якості дезактиватора коолігомеризату РПП при використанні хлориду алюмінію як каталізатора.

Дезактивація протікає за наступним механізмом [13]:

ІННОВАЦІЙНЕ ОБЛАДНАННЯ ХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ

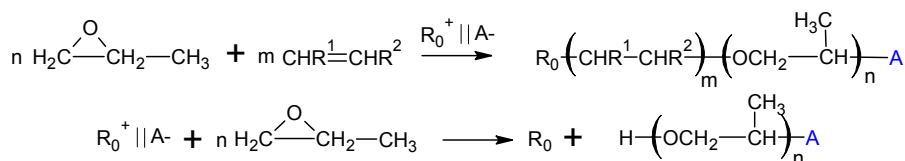


Рис. 1 – Механізми реакцій оксиду пропілену з мономерами

На рис. 1 R_0^+ і R_0 – карбонієвий іон; ланцюг, що росте, A^- – протіаніон

Оксид пропілену, поряд з наявними в системі непрореагованими мономерами, вступає в реакцію катіонної співполімеризації і вклинюється в основний ланцюг [13]. Можливо також, що оксид пропілену бере участь в переносі ланцюга катіонної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів з утворенням нерозчинного у вуглеводнях гомополімеру оксиду пропілену.

При цьому каталізатор дезактивується, а продукти взаємодії добре сумісні із НПІС, не погіршують її колір та властивості, зникає необхідність їх відділення. Встановлено, що оптимальним дезактивуючим агентом є оксид пропілену (ПО) [13 - 15]. Відомо також, що при дії хлориду алюмінію на оксид пропілену відбуваються наступні реакції[14-15]:

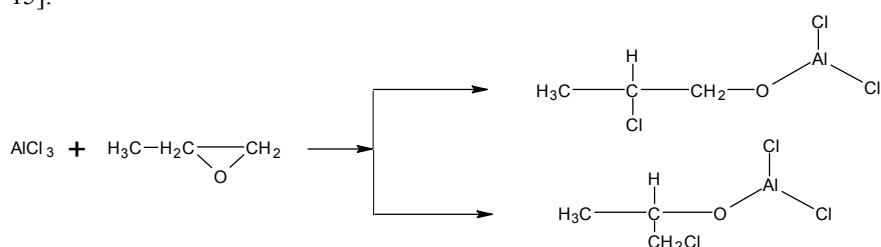


Рис. 2 – Механізм дезактивації хлориду алюмінію оксидом пропілену

З літературних джерел [13] відомо, що оптимальний температурний інтервал дезактивації 343 – 393 К. Температурою каталітичної стадії коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 є 353 К. Отже, процес дезактивації можна проводити при температурі коолігомеризації.

Мольне співвідношення оксид пропілену / хлорид алюмінію становить 5/1 та обрано відповідно до [13].

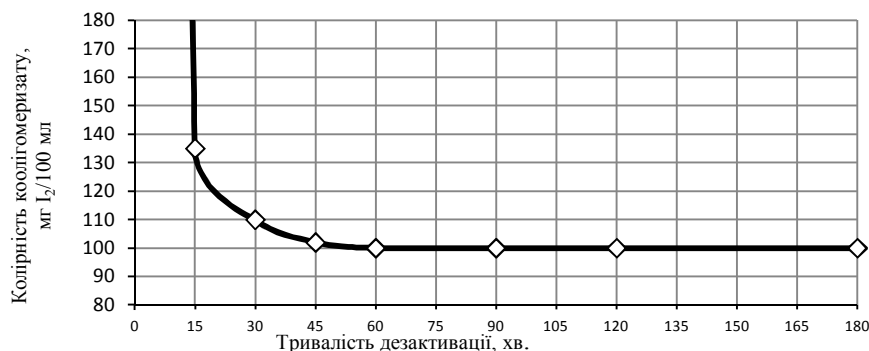


Рис. 3 – Залежність показника кольору 50 % - го розчину коолігомеризату у бензені від тривалості дезактивації хлориду алюмінію оксидом пропілену ($\text{C}_{\text{кат.}}=1$ % мас., тривалість коолігомеризації – 2 год., $T = 353$ К, мольне співвідношення ОП:АХ = 5:1)

Умови коолігомеризації: концентрація хлориду алюмінію – 1,0 % мас, температура коолігомеризації і дезактивації – 353К, тривалість коолігомеризації – 2 год. Досліджено тривалість дезактивації в часовому інтервалі 15–180 хв. Ступінь дезактивації визначали візуально, за показником кольору 50 %-го розчину коолігомеризату у бензені. Результати досліджень щодо впливу тривалості дезактивації на показник кольору коолігомеризату подано на рисунку 3. Встановлено, що вже на 15 хвилині дезактивації показник кольору зменшився від 2500 до 135 мг $\text{I}_2/100$ мл. При тривалості дезактивації 60 хв. показник кольору коолігомеризату становить 100 мг $\text{I}_2/100$ мл і надалі не змінювався. Оптимальною тривалістю дезактивації приймаємо 30 хв.

У таблиці 1 відображено результати досліджень щодо характеру впливу дезактивації каталізатора (AlCl_3) шляхом його взаємодії з оксидом пропілену на вихід та властивості синтезованих продуктів.

ІННОВАЦІЙНЕ ОБЛАДНАННЯ ХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ

Таблиця 1 – Вихід та характеристики НПС, отриманих двостадійним (термічно-каталітичним способом коолігомеризації фракції C₉) без дезактивації каталізатора та з його дезактивацією оксидом пропілену

Стадія	Умови одержання НПС				Вихід НПС, %	Показники НПС			
	Каталізатор / дезактиватор	Ск, % мас.	Т, К	Час, год.		БЧ, гBr ₂ /100г	ММ	T _(розм.) , К	Колір, мгI ₂ /100мл
I	–	–	573	2	56,2	63,0	600	369	400
II	AlCl ₃ /–	0,5	353	1					
I	–	–	573	2	64,4	61,0	550	357	100
II	AlCl ₃ /–	0,5	353	1					
III	–/ПО	5/1 мол.	353	0,5					

Отже, дезактивація каталізатора дозволяє знизити колір продукту від 400 до 100 мгI₂/100мл., поряд з цим вихід коолігомерів зростає (56,2 % до 64,4 % мас.). Надлишковий оксид пропілену, що не прореагував із каталізатором, ймовірно, приєднується до подвійних зв'язків із розкриттям епоксидного циклу (механізм О-алкілювання) і таким чином входить до складу кінцевого продукту, що позитивно впливає на адгезивні властивості смол.

Література

- Думский Ю. В. Химия и технология нефтеполимерных смол / Ю. В. Думский, Б. И. Но, Г. М. Бутов. – Москва: Химия, 1999. – 312 с.
- Стабильные радикалы в составе тяжёлой смолы пиролиза / Р. А. Галимов, М. И. Тагирзянов, М. Р. Якубов, В. И. Морозов. // Нефтехимия. – 2003. – №4. – С. 282–284.
- Потоловский Л. А. Синтетическая смола из продуктов пиролиза нефти / Л. А. Потоловский. // Изв. АН СССР. – 1938. – №3. – С. 609–615.
- Пат. US4283518 МПК С 08 F 212/06, С 08 F 212/08. Process for manufacturing a petroleum resin /Iwashita Toru; Nagano Mineo; Tanaka Koji– № 103538 Заяв. 13.12.1979; Оpubл. 11.08.1981.
- Пат. USA 4342850. МПК C08 F 8/04, НКИ 525/339. Process for preparation of hydrocarbon resins. /Allen Robert P., Ruggles Albert C. –№ 200866 Заявл. 27.10.1980; Оpubл. 3.08.1983.
- Пат. USA 3872064. МПК C08 F 15/40. Liquid hydrocarbon derived resins. /Pace Henry A., Bullard Herbert L. – № 433031 Заявл. 14.01.1974; Оpubл. 18.03.1975.
- Заяв. 53-111388 Япония. МКИ С 08 F 240/00. Получение хорошо растворимых нефтяных смол / О. Масааки, С. Мицутака. Заявлено 11.03.1977; Оpubл. 28.09.1978.
- Пат. US3334061А. МПК 260 – 33.6. Petroleum resins / W.T. House, L.A. Pine. – № 460467 Заяв. 1.06.1965; Оpubл. 1.08.1967. РЖХ 15П188П, 1968.
- Заяв. 61-185516 Япония. МКИ С 08 F 240/00. Получени еполимерных композиций / И. Минору. Заявлено 13.02.1985; Оpubл. 19.08.1986.
- Пат. US4283518 МПК С 08 F 212/06, С 08 F 212/08. Process for manufacturing a petroleum resin /Iwashita Toru; Nagano Mineo; Tanaka Koji – № 103538 Заяв. 13.12.1979; Оpubл. 11.08.1981.
- Синтез нефтеполимерных смол методом катионной полимеризации фракции C₉ / [Ф.Н.Капуцкий, В.П.Мардыкин, Л.В.Гапоник и др.] // Журнал прикладной химии. – 2002. – №6. – С.1024–1026
- Очистка олигомеров этилена от алюминийорганического катализатора оксидами олефинов / [Б.И. Пантук, Б.В. Констанди, Р.И.Федорова и др.] // Журнал прикладной химии. – 1990. – №7. – С. 1612–1616
- Азанов Р. З. Синтез нефтеполимерных смол на основе пиролизных C₅-, C₉-, C₁₀- фракций углеводородов в присутствии каталитических комплексов AlCl₃ : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : спец. 02.00.06 "Высокомолекулярные соединения" / Азанов Р. З. – Казань, 2003. – 16 с.
- Фітерер Є. П. Олигомеризация фракций жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина под действием каталитических систем тетрагидрид титана – алюминийорганические соединения : дис. канд. хім. наук : 02.00.06 / Фітерер Є. П. – Томск, 2006. – 145 с.
- Мананкова А. А. Синтез нефтеполимерных смол на основе дициклопентадиеновой фракции под действием хлорида и алкоксидов титана (IV) : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : спец. 02.00.13 "Нефтехимия" / Мананкова А. А. – Тюмень, 2011. – 171 с.

References

- Dumskyy, Yu. V.; No, B. Y.; Butov H. M. (1999), *Khymyya y tekhnolohyya neftepolymernukh smol* [Chemistry and Technology of petroleum resins], Chemistry, Moscow, Russia.

ІННОВАЦІЙНЕ ОБЛАДНАННЯ ХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ

2. Galimov, R. A., Tagirzyanov, M.I., Yakubov, M.R., Morozov, V.I. (2003) , “Stable Radicals in the composition of heavy pyrolysis resin”, *Neftekhimiya*, no. 4., pp. 282-284.
3. Potolovsky, L.A. (1938), “Synthetic resin of products of pyrolysis oil”, *Izv. AN SSSR*, no. 3, pp. 609-615.
4. Iwashita Toru; Nagano Mineo; Tanaka Koji (1981), Process for manufacturing a petroleum resin, U.S. Pat. 4,283,518.
5. Allen Robert, P., Ruggles Albert, S.(1983), Process for preparation of hydrocarbon resins, USA Pat. 4,342,850.
6. Race Henry, A., Bullard Herbert, L. (1975), Liquid hydrocarbon derived resins, USA Pat. 3,872,064.
7. Masaaki, O., Mitsutaka S. (1978), Getting well-soluble resin oil, JP Pat. 53-111388.
8. House, W.T., Pine, L.A. (1968), Petroleum resins, US Pat. 3,334,061.
9. Minoru, I. (1986), Preparation of polymer compositions, JP Pat. 61-185516.
10. Iwashita Toru; Nagano Mineo; Tanaka Koji (1981), Process for manufacturing a petroleum resin, US Pat. 4,283,518.
11. Kaputsky, F.N., Mardynkin, V.P., Gaponik, L.V. et al. (2002), “Synthesis of petroleum resins by cationic polymerization of C_9 ”, *Zhurnal prikladnoy khimii*, no. 6, pp. 1024 - 1026
12. Pantuh, B. I., Konstandi, B. V., Fedorova, R. I. et al. (1990), “Purification of ethylene oligomers from the olefin oxide catalyst aluminum organics”, *Zhurnal prikladnoy khimii*, - no. 7, pp. 1612 – 1616.
13. Azanov, R.Z. (2003), Synthesis petroleum resins based on pyrolysis C_5 , S_9 -, C_{10} hydrocarbon fractions in the presence of catalytic complexes $AlCl_3$, Abstract of Ph.D. dissertation, High-molecular compounds, Kazan State Technological University, Kazan, Russia.
14. Fiterer, Je. P. (2006), Oligomerization of straight-run gasoline fractions of liquid pyrolysis products under the action of catalytic systems titanium tetrachloride - aluminum compounds, Ph.D. Thesis dissertation, High-molecular compounds, Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia.
15. Manankova, A. A. (2011), Synthesis of petroleum resins based on dicyclopentadiene fraction under the influence of chloride and titanium alkoxides (IV), Ph.D. Thesis dissertation, Petrochemicals, Tomsk Polytechnic University, Tyumen, Russia.