

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ГИДРИРОВАНИЯ ЭТАН-ЭТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ

В.Г. Бондалетов, О.В. Вахрамеева, Л.И. Бондалетова, В.Д. Огородников*, А.В. Срыбных

Томский политехнический университет
*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск
E-mail: bondaletovVG@mail.ru

Рассмотрена возможность использования в качестве лакокрасочных материалов побочных продуктов гидрирования этан-этиленовой фракции на платино-палладиевых катализаторах. Показано, что композиции термообработанных олигомерных продуктов с окисленными полувывсыхающими растительными маслами обладают высокими техническими характеристиками и могут быть рекомендованы для создания эффективных защитных покрытий.

Ключевые слова:

Жидкие продукты пиролиза, окислительная обработка, лакокрасочные материалы.

Key words:

Liquid pyrolysis products, oxidizing processing, paint-and-lacquer materials.

Введение

Поиск заменителей растительного сырья и продуктов биогенного происхождения в лакокрасочной промышленности является приоритетным направлением в современных исследованиях. Коксо- и нефтехимическая промышленности в силу многотоннажности и многообразия применяемых процессов предоставляют возможности применения своей основной и побочной продукции (в том числе отходов) в качестве самостоятельных пленкообразующих материалов или их компонентов. Так, наблюдается тенденция к частичной замене высушающих и полувывсыхающих растительных масел в олифах, масляных и алкидных красках, эмалях на нефтеполимерные смолы (НПС), которые являются продуктами полимеризации непредельных компонентов жидких продуктов пиролиза, образующихся при производстве низших олефинов [1, 2].

Одновременно с жидкими продуктами пиролиза, являющимися стандартными товарными продуктами, на установках пиролиза углеводородного сырья типа ЭП-300 образуются иные продукты, которые также могут представлять интерес для получения пленкообразующих материалов. При выделении целевых продуктов осуществляется стадия гидрирования этан-этиленовой фракции с целью удаления ацетиленовых углеводородов, дестабилизирующих процесс получения полиэтилена высокого давления, с одной стороны, и являющихся ядами для катализаторов суспензионного синтеза полипропилена и его сополимеров с этиленом, снижающих выход и стереорегулярность продукта, с другой.

Процесс гидрирования, осуществляемый с использованием палладиевых катализаторов, носит радикальный характер и сопровождается образованием олигомерных продуктов, так называемого «зеленого масла» (ЗМ) [3]. Количество образующихся продуктов может достигать 1000 т в год, и проблема их выделения из газового потока является весьма непростой, и до настоящего времени

окончательно не решенной. Например, в работе [4] предложен метод экстракции масла из газового потока. Подобные решения малопригодны для практической реализации в условиях больших газовых потоков и ввиду низкой концентрации «зеленого масла» в них (0,4 %). Очевидно, что исследования в этом направлении не потеряли актуальности.

Методика и техника эксперимента

ЗМ, побочно образующееся при эксплуатации установок, в момент выделения из потока представляет из себя жидкость желто-зеленого цвета, мгновенно на воздухе меняющую цвет на краснорубый, с вязкостью 21 с по ВЗ-246 (50 %-й раствор в толуоле). Атмосферной перегонке не поддается, при нагревании до температуры 70...80 °С наблюдается выделение растворенных газообразных компонентов, при этом плотность увеличивается от 0,869 до 0,902 г/см³.

Термическую обработку ЗМ проводили в интервале температур 75...125 °С в течение 3 ч. Окислением рафинированного подсолнечного масла (ПМ) кислородом воздуха в присутствии триэтилламина при температуре 130 °С до вязкости 1600 с по ВЗ-246 при 20 °С получали окисленное подсолнечное масло (ОПМ) [5]. Методом полива смеси 50 %-го раствора ОПМ в уайт-спирите и 50 %-го раствора термообработанного ЗМ в уайт-спирите получали лакокрасочные покрытия, технические свойства которых определяли по стандартным методикам [6].

ЯМР ¹H-спектры снимали на ЯМР-Фурье спектрометре AVANCE AV-300 фирмы «Брукер» в CDCl₃, ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 в таблетках KBr.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектроскопические исследования образцов ЗМ были сделаны для оценки его потенциальной способности к модификации и совмещению с другими пленкообразующими. Так, в ЯМР ¹H-спек-

трах ЗМ наблюдаются группы сигналов олефиновых протонов в области 4,6...6,8 м.д. и алифатических протонов в области 0,8...3,7 м.д. при соотношении интегральных интенсивностей 1:4,7, что указывает на высокую неопределенность олигомера. Структура сигналов олефиновых протонов указывает на присутствие значительного количества сопряженных связей (около 20 % от суммы неопределенных, область 6,0...6,8 м.д.). Структура сигналов алифатической части спектра указывает на незначительную разветвленность молекулы олигомера (интенсивности сигналов концевых и предконцевых протонов практически равны).

В ИК-спектрах исходного ЗМ, подобных спектру полибутадиена [7], присутствуют полосы средней интенсивности в области 1650 см^{-1} , указывающие на высокую неопределенность. Средняя интенсивность полосы в области 1720 см^{-1} указывает на наличие карбонильных групп, а слабо выраженные полосы в области 3440 и 1080 см^{-1} – на относительно незначительное содержание гидроксильных групп, принадлежащих спиртам, кислотам и гидроперекисям, образующихся в составе ЗМ в момент его выделения из газовых потоков на воздухе, что подтверждается относительно высокими значениями кислотного числа ($4,8\text{ мг КОН}/100\text{ г}$) и активного кислорода ($0,06\%$) [8].

Высокую реакционную способность масла подтверждают ИК-спектры пленок ЗМ, высыхающих в течение 40 ч (рис. 1). Следует отметить рост интенсивности полос поглощения карбонильных групп (1710 см^{-1}), вероятнее всего относящихся к ненасыщенным кетонам, образующимся при окислении α -протонов к двойной связи. Подтверждением их образования является появление полос средней интенсивности в области $1050...1100\text{ см}^{-1}$, относящихся к деформационным колебаниям С-СО-С и валентным колебаниям С-СО [9]. Сильная широкая полоса в этой области также образуется за счет образования С-О связей вторичных спиртов и перекисных соединений. Таким образом, на рисунке представлен процесс изменения состава и структуры ЗМ при сушке в нормальных условиях, что явилось предпосылкой к созданию композиционных пленкообразующих материалов с растительными маслами, представленных ниже.

В работе [8] показано, что термообработка ЗМ в течение 3 ч в интервале температур $50...200\text{ }^\circ\text{C}$ позволяет получить покрытия с техническими характеристиками, существенно отличающимися от аналогичных показателей пленок нефтеполимерных смол [10] и близкими к показателям для олигодиеновых (каучуковых) покрытий. В табл. 1 представлены характеристики покрытий на основе исходного ЗМ и обработанного в интервале температур $75...175\text{ }^\circ\text{C}$.

Следует отметить закономерное снижение величины йодного числа и водопоглощения пленки с повышением температуры термообработки, невысокие прочностные показатели. В целом, как самостоятельное пленкообразующее, термообработанное ЗМ выглядит неудовлетворительно.

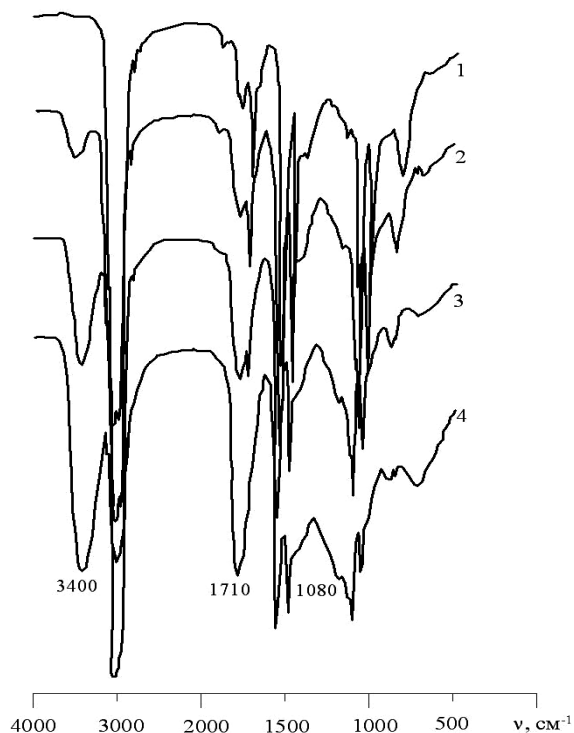


Рисунок. ИК-спектры пленок ЗМ в процессе сушки: 1) 1; 2) 2; 3) 5; 4) 40 ч

Таблица 1. Характеристики покрытий на основе «зеленого масла» в зависимости от температуры обработки в течение 3 ч

Температура обработки, $^\circ\text{C}$	Адгезия, баллов	Прочность при ударе, см	Водопоглощение, %	Йодное число, г $\text{I}_2 / 100\text{ г}$	Кислотное число, мг $\text{KOH} / 100\text{ г}$
Без обработки	3	3	5,0	140	4,8
75	3	4	1,8	133	1,9
100	4	4	2,1	127	3,5
125	4	5	1,0	117	6,1
150	4	5	2,7	92	5,6
175	3	4	3,6	91	5,4

Ввиду недостаточно высоких технических показателей покрытий на основе ЗМ были исследованы свойства пленок на основе его композиций с ОПМ в соотношениях 4:1, 1:1, 1:4. Предварительно было установлено, что компоненты совместимы и образуют прозрачные растворы и покрытия, свойства которых приведены в табл. 2.

Вязкость и цвет 50 %-го раствора композиций ($80...250\text{ мг I}_2/100\text{ см}^3$) соответствует показателям для стандартных олиф, превосходя их по остальным показателям. Анализ результатов, представленных в табл. 2, показывает, что свойства покрытий на основе композиций значительно превосходят свойства покрытий, получаемых из ЗМ (табл. 1). Следует отметить максимальные значения прочностных характеристик ($31...37\text{ см}$) пленок композиций с соотношением ЗМ и ОПМ равным 1:1, что, вероятно, обусловлено наилучшими

возможностями для взаимного распределения компонентов и созданием оптимальной надмолекулярной структуры.

Таблица 2. Свойства композиций ЗМ – ОПМ и покрытий на их основе

Температура обработки ЗМ, °С	Состав композиции*, %		Вязкость 50 % раствора, с	Цвет 50 % раствора, мг I ₂ /100 см ³	Время высыхания, ч	Прочность при ударе, см
	ОПМ	ЗМ				
75	40	10	26,7	80	72	9
	25	25	25,2	120	20	31
	10	40	25,4	200	5	8
100	40	10	27,2	80-90	72	13
	25	25	25,6	150	20	35
	10	40	26,9	220	5	8
150	40	10	27,8	80-90	72	8
	25	25	26,7	160-170	20	37
	10	40	27,6	250	5	8

*Композиция дополнительно содержит 50 % растворителя – уайт-спирита, сольвента, бензина.

Все рассматриваемые композиции имеют высшие значения адгезии (1 балл) и прочности при изгибе (1 мм)

Таблица 3. Свойства композиций ЗМ – ПМ и покрытий на их основе

Температура обработки ЗМ, °С	Состав композиции*, %		Вязкость 50 % раствора, с	Цвет 50 % раствора, мг I ₂ /100 см ³	Время высыхания, ч	Прочность при ударе, см
	ПМ	ЗМ				
75	40	10	20,0	50	48	13
	25	25	20,7	120	36	27
	10	40	21,5	220	24	8
100	40	10	20,2	50	48	14
	25	25	21,3	120	36	30
	10	40	25,6	250	24	10
150	40	10	20,3	70	48	17
	25	25	21,4	120	36	29
	10	40	25,7	250	24	10

*Композиция дополнительно содержит 49,73 % растворителя (уайт-спирита, сольвента, бензина) и 0,27 % кобальтового сиккатива.

Все рассматриваемые композиции имеют высшие значения адгезии (1 балл) и прочности при изгибе (1 мм).

Время высыхания пленок на основе композиций антибатно содержанию ЗМ, а цвет усиливается по мере увеличения его содержания [11].

Одной из особенностей полученных композиций является то, что в исследуемом интервале соотношений компонентов не требуется использова-

ния сиккативов, что, вероятно, объясняется высокой способностью ЗМ к образованию перекисных и гидроперекисных групп, способствующих высыханию.

Принимая во внимание приемлемые скорости высыхания пленок на основе композиций ЗМ и ОПМ и, следовательно, отсутствие потребности в сиккативировании, была рассмотрена возможность получения композиций ЗМ с неокисленным подсолнечным маслом. Предварительные результаты показали недостаточную скорость высыхания покрытий во всем интервале соотношений компонентов, поэтому дальнейшие исследования проводили в присутствии сиккатива – соли жирных кислот кобальта (0,02 % Co³⁺ в пленкообразующем) [12]. Свойства композиций ЗМ и ПМ, представленные в табл. 3, показали возможность применения таких композиций, но в более узком интервале соотношений компонентов ввиду неудовлетворительного времени высыхания пленок при соотношении 4:1 (до 48 ч) и при соотношении 1:1 (до 36 ч). Однако цвет раствора и прочностные характеристики покрытий являются весьма привлекательными для их использования в лакокрасочных материалах.

Выводы

1. Рассмотрена возможность квалифицированного применения в лакокрасочной промышленности олигомерных продуктов, побочно образующихся при каталитическом гидрировании этан-этиленовой фракции. Такие продукты подобны олигомерам бутадиена, обладают высокой ненасыщенностью, способны к окислению и модификации, но не могут быть использованы в качестве самостоятельных пленкообразующих веществ.
2. Показано, что композиции термообработанных олигомерных продуктов с окисленными полувысыхающими растительными маслами в соотношении, близким 1:1, после высыхания обладают высокими прочностными характеристиками, не требуют применения сиккативов и могут быть рекомендованы для создания эффективных защитных покрытий.
3. Предложено использование композиций олигомеров с непрепарированными полувысыхающими растительными маслами в присутствии сиккативов в качестве пленкообразующих материалов. Данный подход позволяет значительно упростить технологию получения маслосодержащих лакокрасочных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.Б., Мухина Т.Н., Аврех Т.Н. Переработка жидких продуктов пиролиза. – М.: Химия, 1985. – 216 с.
2. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтестеролимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
3. Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегер Ю.А. Ацетилен. Химия. Механизмы реакций. Технология. – М.: Химия, 1991. – 416 с.
4. Process for the removal of green oil from a hydrocarbon stream: patent 5338773 US. № 092501; заявл. 15.07.93; опубл. 07.02.95. – 5 с.
5. Способ получения окисленных растительных масел: пат. 2229492 Рос. Федерация. № 2003113073; заявл. 05.05.2003; опубл. 27.05.2004, Бюл. № 15. – 4 с.
6. Лившиц М.Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. – М.: Высшая школа, 1987. – 264 с.

7. Купцов А.Х., Жилин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. – М.: Физматлит, 2001. – 656 с.
8. Бондалетов В.Г., Приходько С.И., Антонов И.Г., Ермизин К.В. Исследование продуктов каталитического гидрирования этан-этиленовой фракции продуктов пиролиза в качестве полимерных пленкообразующих материалов // Пластические массы. – 2004. – № 5. – С. 50–51.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976. – 542 с.
10. Фитерер Е.П. Получение нефтеполимерных смол с использованием каталитических систем на основе хлоридов титана и алюминийорганических соединений: дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2006. – 180 с.
11. Пленкообразующая композиция: пат. 2265635 Рос. Федерация. № 2004114653; заявл. 13.05.2004; опубл. 10.12.2005, Бюл. № 34. – 6 с.
12. Пленкообразующая композиция: пат. 2266938 Рос. Федерация. № 2004129174; заявл. 04.10.2004; опубл. 27.12.2005, Бюл. № 36. – 6 с.

Поступила 15.03.2010 г.

УДК 665.625.3-402:543.544

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИРОВАННЫХ ОЛИГОМЕРНЫХ ПРОДУКТОВ ГИДРИРОВАНИЯ ЭТАН-ЭТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ

В.Г. Бондалетов, О.В. Вахрамеева, Л.И. Бондалетова, А.А. Ляпков, В.Д. Огородников*

Томский политехнический университет
*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск
E-mail: bondaletovVG@mail.ru

Показана возможность квалифицированного использования модифицированных (галогенированных) побочных олигомерных продуктов гидрирования этан-этиленовой фракции пиролиза прямогонного бензина в качестве пленкообразующих материалов. Установлено, что оптимальный результат достигается путем компаундирования этих продуктов с окисленными и неокисленными полувысыхающими растительными маслами. Полученные пленкообразующие материалы обладают высокими прочностными характеристиками и могут быть предложены для создания лакокрасочных материалов.

Ключевые слова:

Жидкие продукты пиролиза, хлорирование, бромирование, лакокрасочные материалы.

Key words:

Liquid pyrolysis products, chlorination, bromination, paint-and-lacquer materials.

Введение

Замена продуктов растительного происхождения на синтетические является одной из современных проблем химической технологии. Одновременно с ростом населения, требующим дополнительного производства продуктов питания, происходит постоянное уменьшение невозобновляемых ресурсов в виде нефти, газа, угля и других ископаемых продуктов. Истощение их происходит темпами, значительно превышающими естественное образование. Одним из направлений исследований является решение проблемы использования отходов и вторичных продуктов химической и нефтехимической промышленности. Задача может быть решена как повышением эффективности основных процессов, так и поиском рациональных путей использования побочных продуктов.

Настоящая работа посвящена решению задачи использования продуктов, побочно образующихся при гидрировании углеводородов ацетиленового ряда в процессе разделения и очистки этан-этиленовой фракции перед подачей на производство полиэтилена высокого давления. Известно [1], что гидрирование непредельных углеводородов на гетерогенных платиновых и палладиевых катализаторах (например, 0,1 мас. % Pd γ -Al₂O₃) носит ради-

кальный характер и приводит к образованию продуктов олигомеризации ацетиленовых и этиленовых углеводородов.

В работе [2] была предварительно проведена оценка ресурсов и возможности использования продуктов гидрирования этан-этиленовой фракции производства ЭП-300 ООО «Томскнефтехим», носящих название «зеленое масло» (ЗМ). Дальнейшие исследования [3] показали ограниченную возможность самостоятельного использования ЗМ в качестве пленкообразующего, однако предложены варианты получения композиционных пленкообразующих материалов на основе частично окисленного ЗМ и полувысыхающих растительных масел (на примере подсолнечного). Было показано, что полученные композиции обладают повышенными прочностными свойствами и могут быть предложены для создания лакокрасочных материалов.

Очевидно, что предложенные ранее решения [3] не исчерпывают все возможности в этой области. Поэтому в качестве альтернативы было предложено провести модификацию ЗМ с помощью наиболее доступных способов галогенирования – бромирования и хлорирования. Основанием для выбранного направления исследования является