

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА

А.В. Лымарева, Е.П. Фитерер, Ю.Е. Похарукова

Томский политехнический университет
E-mail: lumareva8815@mail.ru

С целью получения олигомерных пленкообразующих исследован процесс каталитической олигомеризации непредельных соединений фракции C_9 – побочных продуктов производства ОАО «Ангарский завод полимеров». Исследованы физико-химические характеристики полученных олигомеров.

Ключевые слова:

Каталитическая олигомеризация, побочные продукты пиролиза, тетрахлорид титана, трёххлористый алюминий, оксид пропилена.

Key words:

Catalytic oligomerization, byproducts of the pyrolysis, titanium tetrachloride, aluminum trichloride, propylene oxide.

Введение в эксплуатацию крупнотоннажных этиленовых установок привело к увеличению выработки жидких продуктов пиролиза (в том числе фракций C_8 – C_9), содержащих до 50 % непредельных углеводородов, при полимеризации которых можно получать нефтеполимерные (олигомерные) смолы (НПС). Благодаря хорошей растворимости в ароматических растворителях, высокой кислото- и щелочестойкости, совместимости с окисленными растительными маслами и алкидными смолами, НПС нашли применение в лакокрасочной промышленности.

НПС получают радикальной (термической и инициированной) и катионной (каталитической) полимеризацией непредельных углеводородов жидких продуктов пиролиза. Термическая полимеризация [1, 2] требует проведения процесса при повышенных температурах (200...280 °С) и давлении (0,8...1,0 МПа) в течение 2...7 ч. Синтез НПС с использованием инициаторов разного типа [3–5] позволяет проводить процесс при температурах 120...160 °С и продолжительности 4...6 ч, но следует учитывать, что выход НПС не превышает 20...30 % (на сырьё).

Каталитический способ получения НПС позволяет сократить время и уменьшить температуру полимеризации. В качестве катализатора для синтеза нефтеполимерных смол можно использовать $AlCl_3$, как порошкообразный [6], так и в составе донорно-акцепторных комплексов [7]. Основными недостатками данных способов является необходимость применения коррозионно-стойкого оборудования (при использовании порошкообразного $AlCl_3$) и отмывки продуктов нейтрализации, которая сопровождается большим количеством сточных вод.

Выше описанные проблемы можно решить за счет использования каталитических систем на основе $TiCl_4$ и алюминийорганических соединений [8, 9]. Синтез НПС проводят в течение 2...3 ч и температуре 70...80 °С. Следует учитывать, что алюминийорганические соединения ($Al(C_2H_5)_3$, $Al(C_2H_5)_2Cl$ и $Al(изо-C_4H_9)_3$) используют в данном способе в виде 10 % растворов в гептане, т. к. без

растворителя алюминийорганические соединения чувствительны к влаге и O_2 воздуха (соединения до C_5 на воздухе самовоспламеняются).

В работе предложен способ получения НПС с использованием каталитических систем на основе четыреххлористого титана и треххлористого алюминия в присутствии оксида пропилена.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали фракцию C_9 ОАО «Ангарский завод полимеров» (ТУ 2451-321-05742746-97, с изм. 1); характеристики представлены в табл. 1.

Таблица 1. Основные качественные показатели фракции C_9

Плотность, кг/м ³	950
Йодное число, г I_2 /100 г, не менее	40,0
Молекулярная масса	113
Температура кипения, °С:	
• начало, не ниже;	110
• 50 % объёма перегоняется, не выше;	175
• конец, не выше	210

Полимеризацию непредельных соединений фракции C_9 проводили в стеклянном реакторе, снабженном механической мешалкой, в среде азота, при температуре 40 ± 2 °С для $TiCl_4 - C_3H_6O$ и $AlCl_3 - C_3H_6O$, 22 ± 2 °С для $TiCl_4 - AlCl_3 - C_3H_6O$. Синтез с использованием системы $TiCl_4 - AlCl_3 - C_3H_6O$ проводили с отбором проб, результаты в виде кинетических кривых представлены на рисунке.

Свойства полученных олигомеров исследовали с помощью следующих методов: значение бромного числа – методом титриметрического анализа [10], молекулярную массу – методом криоскопии [11], температуру размягчения определяли по методу кольца и шара, цвет 50 % раствора НПС с использованием йодометрической шкалы (ИШМ), адгезию определяли с помощью метода решетчатых надрезов (табл. 2), выход НПС определяли гравиметрическим способом [12].

Из данных на рисунке видно, что выход олигомера существенно зависит от соотношения компо-

нентов каталитической системы TiCl_4 : AlCl_3 : $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, максимальная конверсия непредельных соединений достигается при мольном соотношении 1,0:0,2:1,0. Следует отметить, что процесс близок к завершению в первые 30 мин. Физико-химические характеристики полученных НПС и плёнок на их основе представлены в табл. 3.

Таблица 2. Физико-химические характеристики НПС при соотношении Ti (Al): $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 1:1

Показатель	Каталитическая система	
	TiCl_4	AlCl_3
Выход НПС, %	22,5	21,7
Цвет 50 %-го р-ра НПС по ИМШ, мг $\text{I}_2/100$ мл KI	>900	500
Адгезия, балл	4	4
Температура размягчения, °C	67	68
Время высыхания плёнки до степени 3, мин	43	49
Бромное число, мг $\text{Br}_2/100$ г смолы	28	32
Молекулярная масса, у. е.	380	420

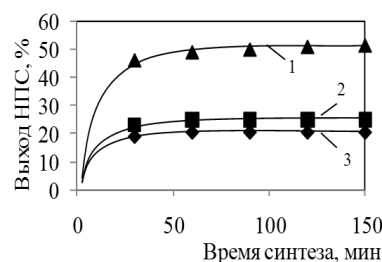


Рисунок. Зависимость выхода НПС от времени синтеза и мольного соотношения компонентов в каталитической системе TiCl_4 : AlCl_3 : $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$: 1) 1,0:0,2:1,0; 2) 1,0:0,3:1,0; 3) 1,0:0,5:1,0

Смолы, полученные с использованием каталитической системы TiCl_4 – AlCl_3 – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ в мольном

соотношении 1,0:0,2:1,0 обладают большей молекулярной массой, повышенной адгезией и температурой размягчения. Анализ цвета полученных НПС по ИМШ позволяет заключить, что использование каталитической системы TiCl_4 – AlCl_3 – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ приводит к получению более светлых продуктов по сравнению со смолами, полученными под действием каталитических систем TiCl_4 – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ и AlCl_3 – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (табл. 2). Следует отметить, что высушенные пленки 50 %-х растворов НПС прозрачные, однородные без посторонних включений.

Таблица 3. Физико-химические характеристики НПС

Показатель	Мольное соотношение TiCl_4 : AlCl_3 : $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$		
	1,0:0,2:1,0	1,0:0,3:1,0	1,0:0,5:1,0
Цвет 50 %-го р-ра НПС по ИМШ, мг $\text{I}_2/100$ мл KI	150	300	300
Адгезия, балл	3	4	4
Температура размягчения, °C	88	59	52
Время высыхания 50 %-го р-ра НПС до степени 3, мин	28	32	35
Бромное число, г $\text{Br}_2/100$ г НПС	24	39	49
Молекулярная масса, у. е.	680	480	400

Выводы

Проведённые исследования и полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования каталитической системы TiCl_4 – AlCl_3 – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ в технологии получения олигомерных плёнообразующих. Практическая ценность состоит в том, что олигомерные плёнообразующие могут быть получены как из модельных смесей сомономеров, так и из технических смесей, образующихся при высокотемпературной переработке углеводородов нефти и газа. Полученные олигомеры могут быть рекомендованы для производства лакокрасочных покрытий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Жечев С.С., Манеров В.Б. и др. Применение нефтеполимерных смол в пленкообразующих композициях // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1983. – № 1. – С. 15–20.
- Думский Ю.В., Но Б.И., Чередникова Г.Ф. и др. Получение светлой нефтеполимерной смолы улучшенного качества из фракции C_9 продуктов пиролиза // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1994. – № 9. – С. 32–35.
- Братичак М.М., Никулишин И.Э. и др. Синтез эпоксидных смол на основе фракции C_9 – C_{10} пироконденсата дизельного топлива // Доклады Академии наук Украины. – 1994. – № 7. – С. 131–133.
- Кичура Д.Б. Использование побочных продуктов нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств для синтеза нефтеполимерных смол с карбоксильными группами // Химия и нефти газа: Матер. VI Междунар. конференция. – Томск, 2004. – С. 516–519.
- Скибицкий В.И. и др. Нефтеполимерные смолы с карбоксильными группами как продукт сополимеризации жидких продуктов пиролиза углеводородов в присутствии пероксидного инициатора // Химия и нефти газа: Матер. VI Междунар. конференция. – Томск, 2004. – С. 519–520.
- Zohuriaan-menr M.J., Omidian H. Petroleum Resins: An Overview // J. Macromol. Chem. Phys. – 2000. – V. 40. – № 1. – С. 23–49.
- Капуцкий Ф.Н., Мардыкин В.П. и др. Синтез нефтеполимерной смолы методом катионной полимеризации фракции C_9 // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75. – № 6. – С. 1024–1026.
- Способ получения нефтеполимерных смол: пат. 2079514 Рос. Федерация. № 94012404/04; заявл. 29.11.94; опубл. 27.04.94, Бюл. № 14. – 3 с.
- Фитерер Е.П., Бондалетов В.Г. Исследование взаимодействия некоторых фракций пироконденсата с каталитической системой TiCl_4 – $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47. – № 10. – С. 101–104.
- Одабашян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического синтеза. – М.: Химия, 1982. – 237 с.
- Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. – М.: Химия, 1971. – 264 с.
- Лившиц М.Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. – М.: Высшая школа, 1987. – 264 с.

Поступила 16.03.2011 г.