

4. Афанасьев К. Ю., Чухарева Н. В. Использование контактного выпарного аппарата для концентрирования стоков электрообессоливающих установок // Горный информационно-аналитический бюллетень. Отдельный выпуск № 3 Горное машиностроение. 2012, С. 426 – 430.
5. Гиматудинов Ш.К. Эксплуатация и технология разработки нефтяных и газовых месторождений. — М.: Недра, 1978. – 356 с.
6. Новиков А.А., Чухарева Н.В. Анализ эффективности переработки попутного нефтяного газа при промышленном транспорте скважинной продукции // Нефтегазовые технологии. 2007. №1. С. 2 – 6.
7. Постановление правительства РФ от 08.01.2009 «О мерах по стимулированию сокращения загрязнения атмосферного воздуха продуктами сжигания попутного нефтяного газа на факельных установках».
8. Сайт НПО «Энергомашавтоматика» URL: <http://npoema.ru/> (дата обращения 10.12.13).
9. Фейгин В.И. Исследование состояния и перспектив направлений переработки нефти и газа, нефте- и газохимии в РФ. – М.: Экон-информ, 2011. – 806 с.
10. Чухарева Н. В., Афанасьев К. Ю. Способы утилизации попутного нефтяного газа при эксплуатации нефтегазопроводов // Горный информационно-аналитический бюллетень. Отдельный выпуск № 3 Горное машиностроение. 2012, С. 421-425.

ПРИМЕНЕНИЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ В КАЧЕСТВЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Д.В. Бестужева, Н.В. Власова, Е.И. Задорожная

Научный руководитель ст. преподаватель А.А. Мананкова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Исходным сырьем для синтеза нефтеполимерных смол являются продукты нефтепереработки и нефтехимии, содержащие не менее 30 % непредельных углеводородов. К ним относятся фракции, выделяемые из некоторых продуктов каталитического и термического крекинга, а также из продуктов пиролиза нефтяного сырья. Интерес к получению нефтеполимерных смол обусловлен доступной сырьевой базой и возможностью замены природных продуктов [1].

Нефтеполимерные смолы применяются в лакокрасочной, мебельной, целлюлозно-бумажной, резинотехнической промышленности, в производстве печатных красок, искусственных кож, антикоррозионных и защитных покрытий, в строительстве и различных композициях. Смолы могут быть использованы для замены растительных масел (в производстве лакокрасочных материалов) и канифоли (в производстве бумаги) [1]. Замена растительных масел синтетическими смолами позволяет сократить время высыхания покрытий и улучшить их эксплуатационно-механические характеристики.

Композиции на основе нефтеполимерных смол широко применяют в производстве лаков, эмалей, грунтовок и других лакокрасочных материалов, используемых в качестве защитных, декоративных, электроизоляционных покрытий. Так, масляно-смоляная композиция, включающая оксидированное подсолнечное масло, нефтеполимерную смолу, полученную полимеризацией непредельных соединений фракций жидких продуктов пиролиза с пределами выкипания 130–190 °С (30–40 мас. %), и органический растворитель, предложена для получения олиф, лаков и красок [2].

Влагостойкие покрытия на основе комбинированной олифы, представляющей собой 60 %-ный раствор в керосиновой фракции нефтеполимерной смолы с температурой размягчения 72–90 °С (54 мас. %), окисленную смесь растительного масла, содержащую парафин, растворитель нефрас, сиккатив, используют для пропитки дерева, штукатурки бетона перед покраской [3].

В настоящее время для синтеза нефтеполимерных смол используют ионную (каталитическую) и радикальную олигомеризацию мономеров. В качестве наиболее распространенных катализаторов полимеризации жидких продуктов пиролиза могут быть использованы каталитические системы типа Циглера-Натта на основе четыреххлористого титана и алюминийорганических соединений [4].

Объектом исследования является дициклопентадиеновая фракция жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина установки ЭП–300 ООО «Томскнефтехим». Перед полимеризацией дициклопентадиеновой фракции проводят очистку фракции от смолистых соединений и продуктов окисления методом простой дистилляции.

В результате получается подготовленная к полимеризации фракция с повышенным содержанием циклопентадиена, так называемая циклопентадиеновая фракция.

Наличие циклопентадиена обуславливает высокую активность фракции. Это создает определенные трудности при выборе катализатора. В качестве катализатора олигомеризации непредельных компонентов фракции использовали каталитический комплекс на основе моноалкокситрихлоридов титана $Ti(OR)Cl_3$.

Далее из реакционных растворов (без выделения смолы), были получены покрытия методом налива на стальные, стеклянные и алюминиевые пластины по ГОСТ 8832-76 и исследованы следующие характеристики: внешний вид пленок, адгезия к стеклу и стали, прочность при ударе, эластичность.

Адгезию полученных пленок определяли с помощью метода решетчатых надрезов (МРН) и метода параллельных надрезов (МПН) по ГОСТ 15140-78. Прочность пленок при ударе определяли с помощью прибора У-1а по ГОСТ 4765-73. Твердость определяли по ГОСТ 5233-89. Эластичность – по ГОСТ 6606-73.

Таблица 1

Характеристики пленок на основе НПС_{ЦДФ}, 1 % Ti(OR)Cl₃; 60 °C; 30 мин

Каталитический комплекс	Внешний вид пленки	Адгезия, балл МРН/МПН		Прочность пленки при ударе, см	Эластичность, мм	Твердость, кг стекло/сталь
		Стекло	Сталь			
Ti(OC ₃ H ₆ Cl)Cl ₃	ровная, глянцевая	1/1	1/1	25	менее 1	0,4/0,6
Ti(OC ₃ H ₇)Cl ₃	ровная, глянцевая	1/1	1/1	20	менее 1	0,6/0,6

На основе нефтеполимерных смол получали покрытия путем добавления к ним жёлтый железоксидный пигмента. Для определения оптимальной массовой доли пигмента в смоле были рассчитаны следующие показатели: маслосмолность, критическое объемное содержание пигмента, объемное содержание пигмента.

Далее в композиции, содержащие смолу, полученную с использованием каталитических систем Ti(OC₃H₇)Cl₃ и Ti(OC₃H₆Cl)Cl₃ добавляли различное количество окисленного растительного масла: 5, 10, 15, 20, 25 %. С помощью аппликатора получили покрытия и исследовали те же характеристики.

Таблица 2

Характеристики пигментированных лакокрасочных покрытий на основе НПС_{ЦДФ} 1 % Ti(OC₃H₆Cl)Cl₃ с добавлением окисленного растительного масла

Содержание масла, %	Внешний вид пленки	Адгезия, балл МРН/МПН		Прочность пленки при ударе, см	Эластичность, мм	Твердость, кг Стекло/Сталь
		Стекло	Сталь			
0	ровная, матовая	1/1	1/1	15	менее 1	0,2/0,2
5	ровная, матовая	3/2	3/3	5	2	0,4/0,2
10	ровная, матовая	3/2	2/2	15	2	0,6/0,4
15	ровная, глянцевая	2/2	3/3	15	1	0,4/0,4
20	ровная, глянцевая	1/1	2/1	40	1	0,8/0,6
25	ровная, глянцевая	1/1	1/1	45	менее 1	0,6/0,6

Таблица 3

Характеристики пигментированных лакокрасочных покрытий на основе НПС_{ЦДФ} 1 % Ti(OC₃H₇)Cl₃ с добавлением окисленного растительного масла

Содержание масла, %	Внешний вид пленки	Адгезия, балл МРН/МПН		Прочность пленки при ударе, см	Эластичность, мм	Твердость, кг Стекло/Сталь
		Стекло	Сталь			
0	ровная, матовая	1/1	1/1	20	менее 1	0,4/0,2
5	ровная, матовая	3/3	3/3	10	2	0,4/0,2
10	ровная, матовая	3/2	3/2	15	3	0,4/0,2
15	ровная, глянцевая	2/1	1/1	15	менее 1	0,6/0,6
20	ровная, глянцевая	1/1	1/1	35	1	0,8/0,8
25	ровная, глянцевая	1/1	1/1	45	менее 1	0,8/0,8

Покрытия, полученные на основе нефтеполимерных смол, синтезированных с использованием в качестве катализатора Ti(OC₃H₆Cl)Cl₃, имеют ровную поверхность, при увеличении содержания масла до 20-25 %, поверхность становится глянцевой, а также улучшается адгезия и эластичность. Добавление окисленного растительного масла в композиции способствует увеличению твердости получаемых покрытий и улучшению прочности при ударе. Таким образом, оптимальное содержание масла для композиций, полученных на основе смол, синтезированных с использованием Ti(OC₃H₆Cl)Cl₃ в качестве каталитической системы, составляет 20 %.

Анализируя свойства покрытий на основе нефтеполимерных смол, синтезированных с использованием в качестве катализатора $Ti(OC_3H_7)Cl_3$ с добавлением масла, видно, что покрытия имеют ровную поверхность, также при увеличении содержания масла, поверхность становится глянцевой. При увеличении содержания масла до 15-25 %, улучшается адгезия и эластичность. Можно отметить, что добавление 20 % масла является оптимальным, при этом покрытия имеют достаточно хорошие свойства.

В целом, данные эксплуатационные характеристики покрытий на основе нефтеполимерных смол, полученных олигомеризацией непредельных компонентов циклопентадиеновой фракции с использованием различных каталитических систем, позволяют получать достаточно качественные лакокрасочные материалы.

Литература

1. Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы. – М.: Химия, 1988. 200 с.
2. Пат. 2409596 Россия. МПК С1 С08F 242/00, С09D 191/00. Масляно-смоляная композиция / Бондалетов О. В, Бондалетова Л. И., Кушнерева Т. В., Бондалетов В. Г., Ляпков А. А.. Заявл. 02.06.2009; Опубл. 20.01.2011.
3. Пат. 2363716 Россия. МПК С1 С09D 191/00, С09D 157/02. Влагостойкая комбинированная олифа / Нигматуллин Р. Г., Шолом В. Ю., Нигматуллин В. Р., Нигматуллин И. Р.. Заявл. 09.01.2008; Опубл. 10.08.2009.
4. Фитерер Е.П., Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И. Полимеризация высококипящих фракций пироконденсата на каталитических системах типа Циглера-Натта //Химия и химическая технология.–2004. – Т. 47. – № 1. – С. 127 – 130.

EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS AND CFD – MODELING OF THE SAPONIFICATION REACTION IN A MICROREACTOR AND IN A TUBULAR REACTOR

V. Khaydarov, E. Borovinskaya, W. Reschetilowski

Institute of Industrial Chemistry, Dresden University of Technology, 01069, Dresden, Germany

Special flow regimes in microreactors were simultaneously examined by many authors [1-2]. Depending on the geometry of the micromixer, operating conditions and properties of the reactants, different flow regimes could be observed. Nevertheless there are only several investigations, which combine studies on micromixing with chemical reaction. Moreover it is difficult to realize the inline-analytics in microreactors since it is only being developed. On the other side computer simulations play nowadays an essential role in the chemical process investigations. Due to mathematical models experimental uncertainties can be completed building a realistic picture of the investigated reacting system.

A well-studied saponification of ethyl acetate was chosen as a model reaction for experimental and modeling investigations. Experimental results in a microreactor XXL-S-01 (Little Things Factory) and in a tubular reactor with a channel growth of 2 mm were compared with the modeling. For modeling of single-phase and two-phase reactions with different geometry of the microreactor and the tubular reactor three-dimensional reactor models were developed. ANSYS Fluent was applied as a software product for providing the simulations.

In Figure 1 the modeling results for different types of flows in microreactor are presented. The flow lines by the stratified flow go parallel in spite of the special form of the microchannel at Reynolds number $Re_{str}=0-50$ (Figure 1a). By engulfment flow the flow lines are changed through turbulences at $Re_{eng}=200-600$ (Figure 1b). The calculated Reynolds numbers for both flows agree with literature.

In Figure 2 the CFD-modeling results in the microreactor are compared with experimental data at different temperatures. At residence times lower than 50 seconds (engulfment flow, $Re>200$) almost ideal mixing takes place and the reaction is only limited by the kinetics. At residence times higher than 50 seconds vortex flow and then stratified flow take place at lower Reynolds numbers. In this case the reaction and mixing are limited through diffusion and convection.

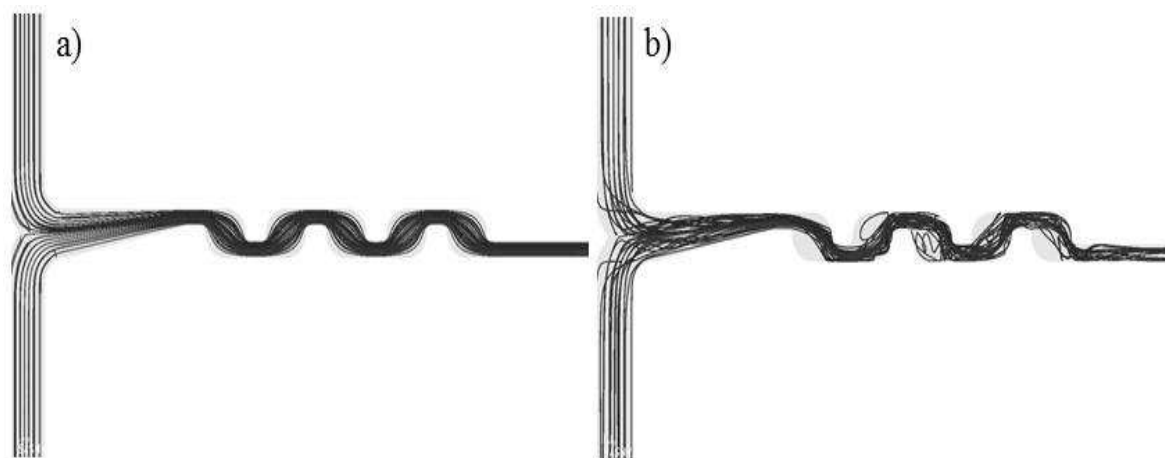


Fig. 1 Modeling results for different flows in a microreactor: a) stratified flow, b) engulfment flow