

- метакрилатом нефтеполимерной смолы // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. – № 10. – С. 19–24.
6. Лившиц М. Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. – М.: Высшая школа, 1987. – 264 с.
 7. Сулягин В.М., Бондалетов О.В., Фитерер Е.П., Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г., Григорьева О.Н. Синтез и свойства нефтеполимерных смол, модифицированных акрилатами // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – № 5. – С. 98–101.
 8. Способ получения светлых нефтеполимерных смол: пат. 2326896 Рос. Федерация. № 2007114237/04; заявл. 16.04.07; опубл. 20.06.08, Бюл. № 17. – 5 с.
 9. Вацулик П.В. Химия мономеров / под ред. И.Л. Кнунянца. – М.: Иностранная литература, 1960. – Т. 1. – 738 с.

Поступила 19.02.2010 г.

УДК 541.64:678.761.002.2

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ФРАКЦИИ C₉ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА TiCl₄:Al(C₂H₅)₂Cl

Е.В. Васильева, О.С. Гайдукова, Е.И. Ионова, А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов

Томский политехнический университет
E-mail: alex@toos.chtd.tpu.ru

С помощью адиабатической термометрии исследована кинетика процесса олигомеризации фракции C₉ под действием каталитической системы TiCl₄:Al(C₂H₅)₂Cl с разным мольным соотношением компонентов. Определены значения наблюдаемых констант олигомеризации фракции C₉ и тепловыделение в системе при оптимальном соотношении компонентов каталитической системы.

Ключевые слова:

Жидкие продукты пиролиза, нефтеполимерные смолы, фракция C₉, тетрахлорид титана, диэтилалюминийхлорид, олигомеризация, каталитический комплекс, состав комплекса, адиабатическая установка, термометрический метод, константы скорости, тепловые эффекты.

Key words:

Liquid pyrolyzed products, petropolymeric resins, fraction C₉, titanium tetrachloride, diethylaluminum chloride, oligomerization, catalytic complex, complex composition, adiabatic reactor, thermometric method, kinetic constants, heat effects.

Введение

Одним из основных процессов нефтеперерабатывающей промышленности является пиролиз углеводородного сырья, в результате которого помимо газообразных продуктов – этилена, пропилена, также образуется большое количество побочных жидких продуктов пиролиза. Последние разделяют на узкие фракции, в которых концентрируются непредельные и ароматические углеводороды. Одним из перспективных направлений в переработке жидких продуктов пиролиза является получение нефтеполимерных смол [1].

Нефтеполимерные смолы (НПС) – это дешевые и доступные термопластичные олигомеры, обладающие рядом ценных свойств. Нефтеполимерные смолы используются как компонент для производства строительных красок, олиф и модификации пленкообразующих веществ, для клеевых композиций в обувной промышленности. Их применяют в качестве эффективных пластификаторов вместо дорогих и дефицитных растительных масел, кумароно-инденовых смол и канифоли [2].

В настоящее время нефтеполимерные смолы получают с помощью каталитической, иницированной и термической олигомеризации [3].

Одним из самых распространенных методов синтеза нефтеполимерных смол в промышленности яв-

ляется радикальная олигомеризация жидких продуктов пиролиза, однако этот метод не обеспечивает высокого выхода целевых продуктов и, зачастую, требует дополнительной переработки непрореагировавших углеводородов. Метод ионной олигомеризации жидких продуктов пиролиза с использованием кислот Льюиса, в настоящей работе TiCl₄ (далее ТХТ), и/или алкилпроизводных алюминия – Al(C₂H₅)₂Cl (далее ДЭАХ) отчасти решает вышеперечисленные проблемы. Высокое качество и сравнительно низкая стоимость нефтеполимерных смол, получаемых этим методом, обеспечили их широкое применение в различных областях промышленности [4].

Нефтеполимерные смолы, полученные различными способами могут применяться для получения олиф в лакокрасочной промышленности, в качестве изоляционных и антикоррозионных покрытий, для герметизации строительных конструкций, в качестве клеящей мастики и т. д. [5–7].

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования в работе была выбрана фракция C₉ – товарные кубовые остатки производства установки ЭП-450 Ангарской нефтехимической компании. Выбор объекта связан с поиском новых сырьевых ресурсов для производства

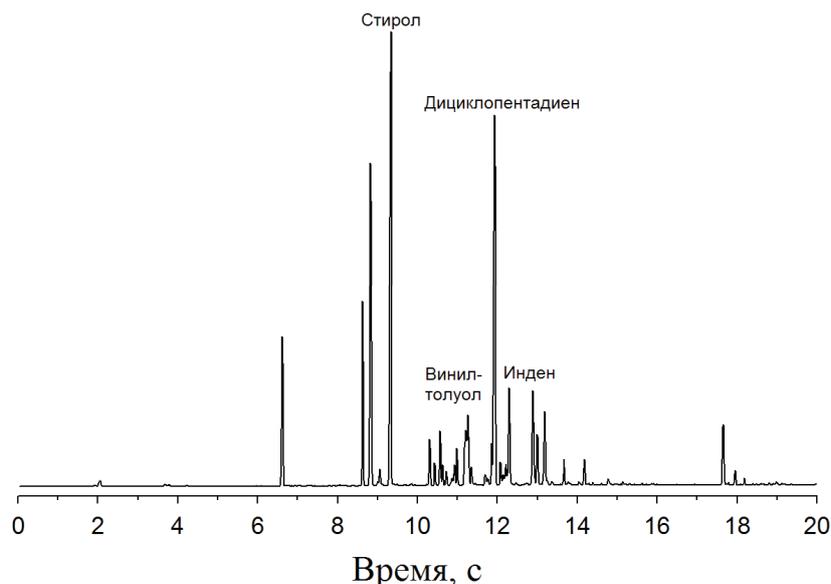


Рис. 1. Хроматомасс-спектр фракции C_9

НПС и интересен тем, что вывод кубовых остатков из технологического цикла позволяет повысить качество, как товарных гидрированных жидких продуктов пиролиза, реализуемых в виде пиробензина, так и тяжелой смолы пиролиза, используемой в качестве сырья для производства технического углерода.

На рис. 1 представлен хроматомасс-спектр фракции C_9 , из которого следует, что в составе фракции C_9 содержатся стирол (20,95 %), винилтолуол (7,41 %), дициклопентадиен (16,42 %), инден (3,44 %) и др.

Толуол (ГОСТ 5789-78) абсолютировали по методике [8].

Тетрахлорид титана с содержанием основного вещества 99,9 % и плотностью 1,727 г/см³ использовали без дополнительной очистки.

Диэтилалюминийхлорид использовали в виде раствора в толуоле с концентрацией 0,232 г/см³. Рабочие растворы готовили разбавлением основного сухим растворителем до необходимой концентрации. Все работы с ТХТ и ДЭАХ проводили в боксе с инертной атмосферой.

Процесс олигомеризации изучали на опытной установке, которая представляет собой адиабатический реактор объемом 100 мл [9]. В качестве чувствительного элемента датчика, соединенного с ЭВМ, использован миниатюрный пленочный платиновый термометр сопротивления, нанесенный на керамическую подложку.

Олигомеризацию проводили в растворе толуола изменяя концентрации фракции C_9 — от 1,55 до 4,66, ДЭАХ — от 0,002 до 0,017 и ТХТ — от 0,0036 до 0,011 моль/л. Для ограничения роста цепи применяли дезактиватор компонентов каталитического комплекса — пропиленоксид, взятый в избытке по отношению к катализатору.

Хроматомасс-спектры записывали на газовом хроматографе — масс-спектрометре TRACE DSQ. Термогравиметрический анализ проводили на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА анализаторе SDT Q600.

Результаты и их обсуждение

Процесс олигомеризации фракции C_9 проводили путем последовательного добавления к раствору фракции в толуоле ДЭАХ и, после стабилизации температурного режима, ТХТ. По окончании процесса соолигомеризации производили дезактивацию каталитического комплекса путем добавления избыточного количества пропиленоксида.

Добавление компонентов каталитической системы, а также образование продуктов олигомеризации фракции C_9 сопровождается выделением тепла, что отражается на термометрической кривой.

В адиабатических условиях, изменение температуры реакционной смеси прямо пропорционально изменению концентрации мономеров, содержащихся во фракции C_9 .

Для перехода от шкалы «Температура — Время» к шкале «Конверсия — Время» использовали формулу вида [10]:

$$x = \frac{T_i - T_0}{T_{\max} - T_0} \cong \frac{C_0 - C}{C_0},$$

где x — степень превращения мономеров, содержащихся во фракции C_9 в продукт соолигомеризации; C_0 и C — начальная и текущая концентрации фракции C_9 , моль/л; T_0 , T_{\max} , T_i — начальная, максимально достигаемая в ходе реакции и текущая температуры, °С.

Полученные данные показали, что скорость олигомеризации фракции C_9 под действием каталитического комплекса экстремально зависит от соотношения компонентов каталитической систе-

мы [11]. На рис. 2 приведена зависимость наблюдаемой константы соолигомеризации фракции C_9 от состава компонентов каталитического комплекса при концентрациях ДЭАХ от 0,002 до 0,017 моль/л и концентрации ТХТ, равной 0,011 моль/л.

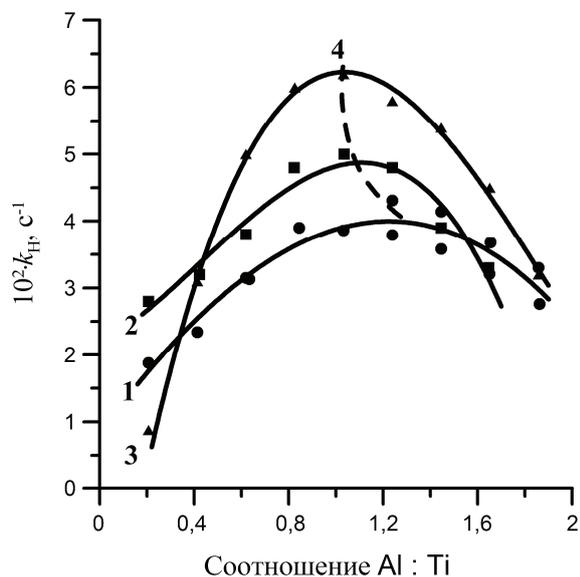


Рис. 2. Зависимость наблюдаемой константы соолигомеризации от состава компонентов каталитического комплекса при концентрациях фракции C_9 , моль/л: 1) 4,66; 2) 3,85; 3) 3,08

Из рис. 2 видно, что максимум скорости олигомеризации приходится на соотношение Al к Ti от 0,9 до 1,1 в зависимости от концентрации фракции (кривая 4 на рис. 2). Показано, что наиболее оптимальным соотношением Al к Ti является 1:1, поэтому в дальнейших исследованиях использовали именно это соотношение.

Зависимость скорости олигомеризации фракции C_9 от концентраций реагирующих веществ носит обычный вид, указывающий на аддитивный характер присоединения в основной цепи олигомера [12]. На рис. 3 представлена зависимость наблюдаемых констант скорости олигомеризации от концентраций фракции C_9 и компонентов каталитической системы. Полученные результаты показывают, что скорость олигомеризации зависит как от концентрации фракции C_9 , так и от концентрации компонентов каталитической системы. Из рис. 3 видно, что скорость олигомеризации в исследуемой области прямопропорциональна концентрации фракции C_9 .

Из рис. 4 видно, что скорость олигомеризации имеет обратную зависимость от концентрации компонентов каталитической системы, что, в общем случае, можно объяснить изменением реакционной способности активных центров олигомеризации с ростом концентрации катализатора в результате протекающих процессов сольватации и пересольватации компонентов каталитической системы. Найдена константа скорости роста цепи, значение которой равно $13,2 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$.

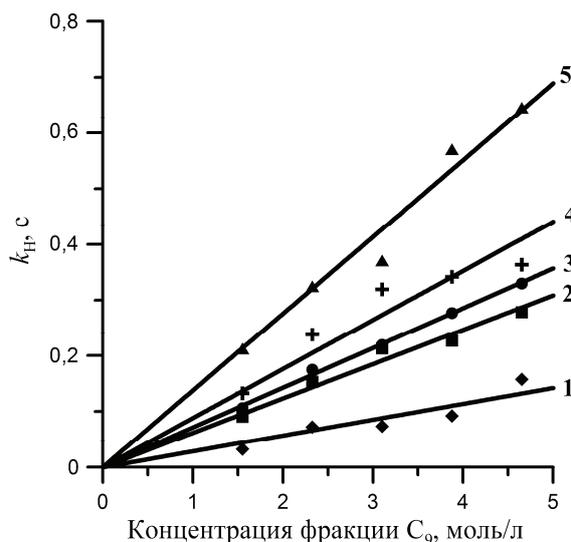


Рис. 3. Зависимость наблюдаемых констант скорости олигомеризации от концентраций фракции C_9 при концентрациях ДЭАХ и ТХТ, моль/л: 1) 0,004; 2) 0,006; 3) 0,007; 4) 0,009; 5) 0,011

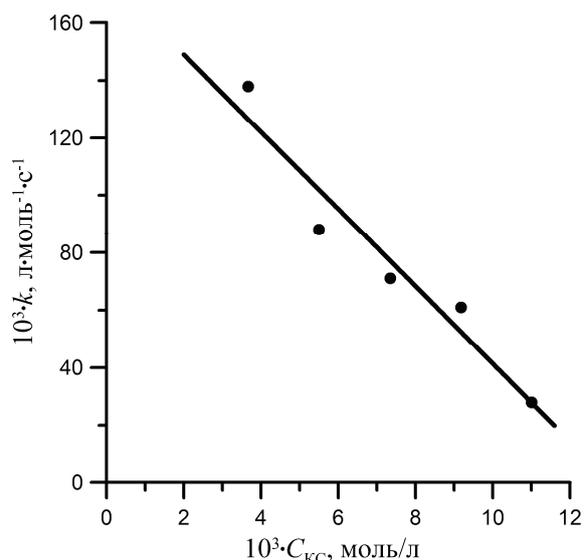


Рис. 4. Зависимость константы скорости олигомеризации от концентрации компонентов каталитической системы ($C_{КС}$)

Процесс олигомеризации сопровождается выделением значительного количества тепла. Решение уравнения теплового баланса для адиабатического реактора подробно рассмотрено в работах [9, 10].

На рис. 5 представлена зависимость тепловыделения в процессе олигомеризации фракции C_9 от соотношения компонентов каталитической системы, из которого видно, что тепловыделение процесса олигомеризации экстремально зависит от состава каталитического комплекса. Максимум тепловыделения приходится на соотношение Al:Ti в диапазоне 1,1:0,9. В то же время, зависимость тепловыделения от количества фракции C_9 , принимающей участие в реакции, носит монотонно возрастающий характер.

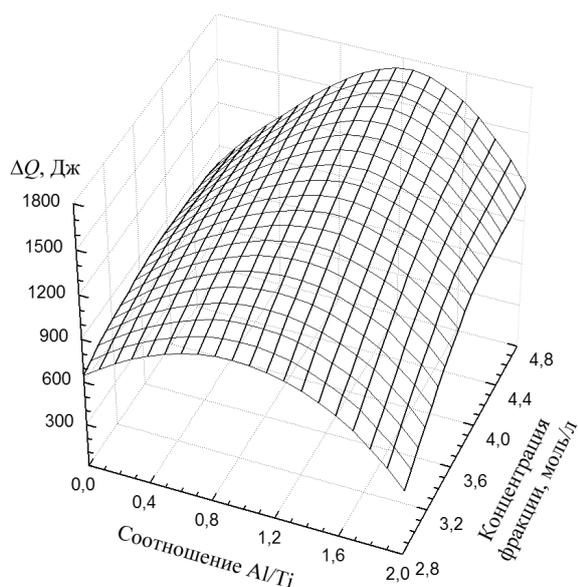


Рис. 5. Зависимость тепловыделения (ΔQ) в процессе олигомеризации от мольного соотношения компонентов каталитической системы и концентрации фракции C_9

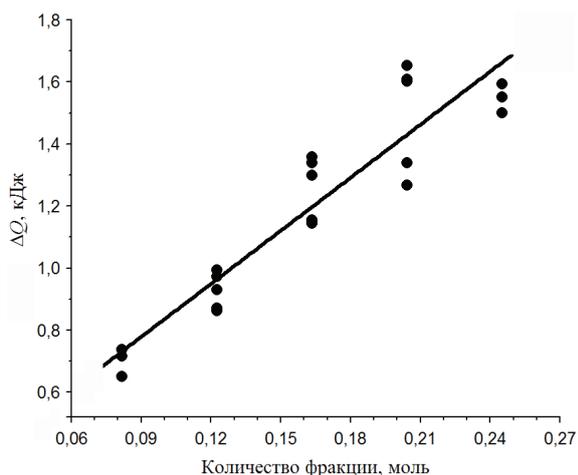


Рис. 6. Зависимость тепловыделения (ΔQ) процесса сополимеризации фракции C_9 от количества фракции C_9

Для оценки теплового эффекта олигомеризации ΔH_p изучали зависимость тепловыделения в системе от количества фракции C_9 при соотношении компонентов каталитической системы 1:1 (рис. 6). Из рис. 6 видно, что тепловыделение в процессе олигомеризации прямо пропорционально (коэффициент корреляции 0,93) количеству

фракции C_9 и практически не зависит от концентрации компонентов каталитической системы. Найденное значение ΔH_p оказалось равным 5,7 кДж/моль, что близко к значениям тепловых эффектов олигомеризации дициклопентадиеновой фракции под действием ТХТ и ДЭАХ [11].

По данным термогравиметрического анализа полученные олигомеры способны к шшивке при температурах 110...150 °С (рис. 7).

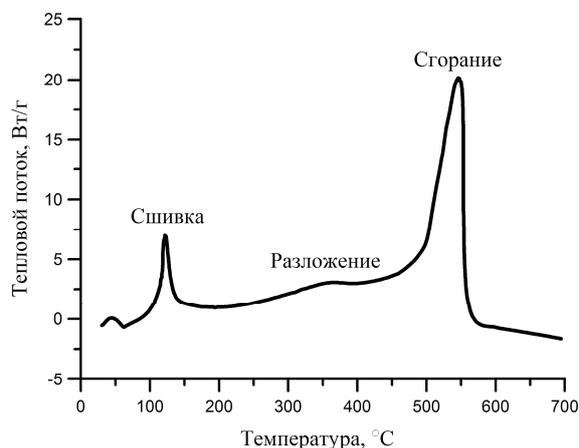


Рис. 7. Типичная ДСК кривая образца олигомера

Основное разложение происходит в интервале температур от 200 до 400 °С, где теряется до 60 % массы. Сгорание на воздухе происходит при температуре свыше 450 °С. Тепловой эффект шшивки составляет 800...900 Дж/г, а сгорания – 8...11 кДж/г.

Выводы

1. Методом адиабатической термометрии исследована кинетика олигомеризации фракции C_9 под действием каталитической системы $TiCl_4:Al(C_2H_5)_2Cl$.
2. Показано, что значения наблюдаемых констант скорости олигомеризации фракции C_9 , а также тепловыделение в системе экстремально зависят от соотношения компонентов каталитической системы.
3. Максимум скорости, а также тепловыделения при олигомеризации приходится на соотношение Al:Ti от 0,9 до 1,1. При оптимальном соотношении (1:1) значение наблюдаемой константы скорости равно $13,2 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$, а теплового эффекта олигомеризации – 5,7 кДж/моль.
4. Бондалетов В.Г. Фитерер Е.П., Бондалетова Л.И., Новиков С.С. Каталитические способы получения нефтеполимерных смол // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 3. – С. 106–112.
5. Битумополимерная композиция для защитных покрытий: пат. 2123510 Рос. Федерация. № 97107440/04; заявл. 22.04.97; опубл. 20.12.98, Бюл. № 35.
6. Головки Л.И., Румянцев Л.Ю. Использование нефтеполимерной смолы в алкидных композициях // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2002. – № 6. – С. 14–15.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
2. Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.Б., Мухина Т.Н., Аврех Г.Л. Переработка жидких продуктов пиролиза. – М.: Химия, 1985. – 216 с.
3. Мардыкин В.П., Павлович А.В. Синтез и применение нефтеполимерных смол // Вестник Белорус. гос. ун-та. – 1991. – Т. 2. – № 3. – С. 24–28.

7. Думский Ю.В., Чередникова Г.Ф., Думский С.Ю., Попов Ю.В., Бутов Г.М. Новые возможности использования нефтеполимерных смол в лакокрасочных материалах // Известия Волгоград. гос. техн. ун-та. – 2007. – № 5. – С. 108–111.
8. Вайсбергер А., Проскауэр Д. Органические растворители. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. – 584 с
9. Ляпков А.А., Ионова Е.И., Сутягин В.М., Никонова Н.А. Кинетические закономерности катионной полимеризации 9-винилкарбазола под действием тетрахлорида титана. // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 313. – № 3. – С. 59–65.
10. Кузнецов Н.Н., Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Мананкова А.А. Полимеризация дициклопентадиена под действием каталитических систем на основе $TiCl_4$ // Химическая промышленность. – 2009. – Т. 86. – № 7. – С. 367–378
11. Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Ионова Е.И., Евдокимов А.В., Толмачева В.Я. Закономерности соолигомеризации дициклопентадиеновой фракции в присутствии тетрахлорида титана и диэтилалюминийхлорида // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – № 1. – С. 97–100.

Поступила 01.03.2010 г.

УДК 665.7.038

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫЕ СМОЛЫ В ОБРАЗОВАНИИ И СТАБИЛИЗАЦИИ ВОДОМАСЛЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

А.А. Троян, В.Г. Бондалетов, З.Т. Дмитриева*

Томский политехнический университет

*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: aatrojan@sibmail.com

Исследованы динамическая вязкость, структурно-механические свойства и вязкотекучая стабильность водомасляных эмульсий на основе отработанных моторных масел в присутствии небольших добавок модифицированных нефтеполимерных смол. Озонированные и малеинизированные ароматические и циклоалифатические нефтеполимерные смолы воздействуют на межфазную структуру эмульсий как буферы.

Ключевые слова:

Нефтеполимерные смолы, озонирование, малеинизация, использованное масло, водомасляные эмульсии, динамическая вязкость, напряжение сдвига.

Key words:

Polymeric petroleum resins, ozonization, maleinization, waste, water-in-oil emulsions, dynamic viscosity, shift tension.

Введение

Водомасляные эмульсии широко используют в технологиях увеличения нефтеотдачи пластов, например, при обработке высокообводненных коллекторов [1], нагнетательных и добывающих скважин [2, 3], а также в процессах газодобычи [4] и для временной изоляции проницаемости в призабойной зоне пластов. В последние годы структурированные эмульсии используют в технологиях гидравлического разрыва малопроницаемых газо- и нефтенесущих пластов. Структурная и механическая устойчивость эмульсий обеспечивается (формируется) содержанием в их составе дорогостоящих поверхностно-активных веществ (ПАВ). Однако специальные ПАВ для получения эмульсий можно заменить отработанными нефтепродуктами, в частности использованными моторными маслами. Известно, что смазочные жидкости (масла) разного назначения содержат поверхностно-активные присадки (соли алкилкарбоновых и алкилсульфоновых кислот). Кроме того, в процессе эксплуатации масел образуются и накапливаются в большом количестве смолистые вещества, которые

дополнительно к присадкам являются эффективными ПАВ [5]. Одним из основных поставщиков отработанных масел в России является топливно-энергетический комплекс – около 427 тыс. т в год [6]. Согласно экономическим расчетам утилизация отработанных масел в нефтедобывающей отрасли рациональнее, чем их регенерация. К тому же, в России отсутствуют технологии регенерации использованных смазочных материалов.

Нефтеполимерные смолы (НПС), полученные олигомеризацией непредельных соединений жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина, и особенно смолы с модифицированной структурой, благодаря своим уникальным свойствам (присутствию в структуре лиофильных и лиофобных центров), могут быть связующим звеном между маслом и водой в стабилизации эмульсии.

В данной работе приведены результаты получения водомасляных эмульсий на основе использованных моторных масел, исследования их вязкости и стабильности в присутствии небольших добавок (1 мас. %) нефтеполимерных смол.