

ПРОБЛЕМЫ НЕФТЕДОБЫЧИ, НЕФТЕХИМИИ, НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

УДК 678.7

О. И. Славгородская, В. Г. Бондалетов, В. Д. Огородников,
Н. В. Улитин, Т. Р. Дебердеев

ЭПОКСИДИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ СИСТЕМОЙ $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2$

Ключевые слова: нефтеполимерная смола, эпоксидирование, надуксусная кислота, пероксид водорода, кислотный катализ.

Исследован процесс эпоксидирования нефтеполимерных смол, полученных из фракции C_9 жидких продуктов пиролиза. Рассмотрено влияние температуры, соотношения реагентов, концентрации и силы катализатора на физико-химические свойства модифицированных смол.

Keywords: petroleum resin, epoxidation, peracetic acid, hydrogen peroxide, and acid catalysis.

The process of epoxidation petroleum resins derived from C_9 fraction of liquid pyrolysis product are studied. The influence of temperature, the ratio of the reactants, the concentration and strength of the catalyst on the physical-chemical properties of the modified resins are considered.

Введение

При пиролизической переработке углеводородного сырья наряду с целевыми газообразными продуктами (этилен, пропилен) образуются побочные жидкие продукты, количество которых составляет 20 % и более в зависимости от вида используемого сырья и режима пиролиза [1].

Экономическая и экологическая эффективность современных нефтехимических производств определяется квалифицированным использованием вторичных продуктов и отходов, связанным с получением востребованных продуктов более глубокого передела, находящихся применение в различных областях промышленности. Одним из направлений использования жидких продуктов пиролиза является их полимеризация с получением нефтеполимерных смол (НПС). Определенные проблемы при работе с НПС связаны с их ограниченным разнообразием и совместимостью со многими материалами, что во многом определяется отсутствием функциональных групп в их структуре. Наиболее распространенными методами функционализации являются окислительными, в частности, эпоксидирование пероксидными соединениями. Процессы введения эпоксидных групп в НПС еще недостаточно полно изучены для принятия технологических решений. В работе [2] рассмотрен процесс модификации НПС путем окисления пероксидом водорода с получением образцов, содержащих до 5 % эпоксидных групп. Известна технология эпоксидирования непредельных соединений гидропероксидом этилбензола в присутствии молибденсодержащих катализаторов [3] с селективностью по эпоксидной группе порядка 95 %. Недостатками данного метода является невысокие технологические характеристики процесса, связанные с нестабильностью катализатора в условиях высоких температур. В работе [4] показана возможность получения НПС с содержанием эпоксидных групп около 8% при окислении НПС надуксусной кислотой. В работах [5] введение эпоксидных групп в

НПС осуществляется на стадии синтеза при использовании пероксидных иницирующих систем с конечными эпоксидными группами. Изучение процесса эпоксидирования НПС системами на основе пероксида водорода позволит разработать простую технологию получения НПС с высоким содержанием эпоксидных групп.

Экспериментальная часть

В данной работе исследован процесс эпоксидирования НПС C_9 надуксусной кислотой, образующейся «in situ». Окисление 50 %-го раствора НПС в толуоле проводили системой $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{CH}_3\text{COOH}$ в присутствии каталитических количеств минеральных кислот. Добавление окислительной системы проводили дозировано, удерживая температуру 50...55°C, затем смесь выдерживали при постоянном перемешивании при 75°C в течение заданного времени. Удаление непрореагировавших кислот проводили многократной промывкой реакционной массы водой до $\text{pH} = 7$. Отделенный центрифугированием от водного органический слой сушили на воздухе при 20...25 С. Полученные образцы НПС представляет собой твердые вещества от желтого до светло-коричневого цвета.

Структура исходного и окисленных образцов смолы была исследована с помощью на ИК-Фурье спектрометра «Инфралюм-ФТ 801» в диапазоне длин волн 600–4000 см⁻¹. Титриметрическими методами проводили определение бромного и эпоксидного чисел, активного кислорода, определение кислотного числа проводили потенциометрически. Селективность определялась по формуле $S = \text{Чпр} / \text{Чт} * 100 \%$, где Чпр – кислотное или эпоксидное число, полученное по результатам эксперимента, Чт – теоретическое кислотное число, рассчитанное исходя из значений бромного числа по формуле: $\text{Чт} = \text{Бчисх} / 160 * \text{Мч}$, где Бчисх – бромное число немодифицированной НПС, 160 – молекуляр-

ная масса Br_2 , Мч – молекулярная масса кислотной (45) или эпоксидной (40) группы.

Результаты и обсуждение

Для исходной НПС характерны полосы поглощения при 1601 см^{-1} , соответствующие колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$, и ряд полос малой интенсивности при $1700 - 2000 \text{ см}^{-1}$ («гребенка»), соответствующие валентным колебаниям ароматических углерод-углеродных связей (полистирольные блоки). Полосы средней интенсивности в области 1375 см^{-1} , соответствующие деформационным колебаниям групп CH_2 , свидетельствуют о наличии в молекулах смолы алифатических фрагментов.

ИК-спектры окисленных образцов характеризуются снижением интенсивности полосы поглощения в области 1601 см^{-1} , а также появлением полос поглощения в области 3440 см^{-1} и 1700 см^{-1} , относящихся к колебаниям гидроксильной и карбонильной групп. Также отмечено появление полос поглощения в области 1240 см^{-1} и 1070 см^{-1} , соответствующих колебаниям эпоксидного кольца и асимметричным валентным колебаниям $\text{C}-\text{O}$ связи, соответственно.

Влияние соотношения $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}_2$ на свойства окисленных НПС. Было установлено, что при увеличении соотношения $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}_2$ происходит увеличение значений относительных (по 1375 см^{-1}) интенсивностей полос поглощения в областях 3440 , 1700 и 1240 см^{-1} и уменьшение интенсивности в области 1601 см^{-1} .

Это свидетельствует о протекании процесса образования преимущественно карбонильных, гидроксильных и эпоксидных групп за счет $\text{C}=\text{C}$ -связей.

Данные ИК-спектров хорошо согласуются с результатами определения эпоксидного и бромного чисел НПС при соотношении $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{НПС}$, равном $0,5$ (рис.1).

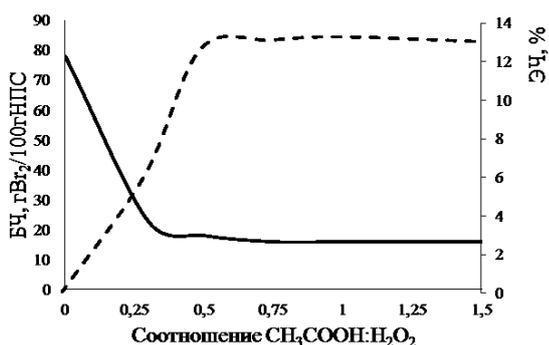


Рис. 1 – Зависимость бромного и эпоксидного чисел от мольного соотношения $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}_2$ (— - бромное число, --- - эпоксидное число)

Очевидно, что при увеличении мольного соотношения $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}_2$ происходит увеличение значений эпоксидного и уменьшение бромного чисел. Причем, предельные значения достигаются также уже при соотношении около $0,5 \dots 0,7$. Вероятно, это соотношение является оптимальным для стабилизации образующейся надуксусной кислоты.

При этом селективность процессов в направлении образования эпоксидных групп составляет около 90% .

Влияние соотношения $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{НПС}$ на процесс эпоксидирования НПС. Значительное влияние на процесс эпоксидирования оказывает количество окислителя [6]. Анализ графиков, представленных на рис. 2, показывает, что процесс идет с максимальной эффективностью уже при массовом соотношении $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{НПС}$, равном $0,5$. Причем это не зависит от соотношения $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}_2$.

Несмотря на то, что при соотношении $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1$ происходит максимальное снижение неопределенности, селективность по эпоксидной группе составляет всего 80% , в то время, как при соотношениях $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{НПС}$, равных $0,3$ и $0,5$, селективность по эпоксидной группе составляет около 93% . Это объясняется тем, что при большой концентрации окислителя процесс протекает преимущественно в направлении глубокого окисления (кислотное число около $6 \text{ г КОН} / \text{г}$, селективность по кислотной группе около 60%).

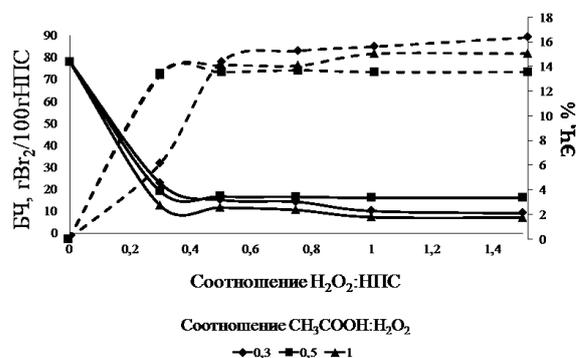


Рис. 2 – Зависимость бромного и эпоксидного чисел от массового соотношения $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{НПС}$ при различных мольных соотношениях $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}_2$ (— - бромное число, --- - эпоксидное число)

При низком содержании окислителя процесс идет преимущественно с образованием эпоксидных групп, а карбоксильные группы образуются в незначительных количествах (кислотное число не более $0,3 \text{ г КОН} / \text{г}$, селективность по кислотной группе 10%)

Влияние количества и вида кислотного катализатора на процесс окисления и свойства получаемых продуктов. Согласно имеющимся данным общий кислотный катализ не проявляется в реакции Прилежаева, однако реакция надуксусной кислоты с олефинами подвержена катализу при использовании сильных кислот [7]. В таблице 1 представлены свойства получаемых НПС в зависимости от концентрации катализатора. Анализ результатов показывает, что количество катализатора оказывает существенное влияние на свойства НПС и селективность процесса.

Предполагается, что H_2SO_4 служит катализатором реакции окисления уксусной кислоты в надуксусную, увеличивая концентрацию этого реагента в реакционной смеси. В отсутствие катализатора про-

цесс идет с низкой селективностью как в направлении эпексидирования, так и в направлении более глубокого окисления. Оптимальной концентрацией H_2SO_4 является 0,7...1 %.

Таблица 1 - Зависимость свойств эпексидированной НПСС, от количества катализатора

Количество H_2SO_4 , %	Активный кислород, %	Бромное число, г Br_2 / 100гНПС	Эпексидное число, %	$S_Э$, %	Кислотное число, г КОН / г	$S_К$, %
0,0	0,76	46,25	1,86	23,46	4,48	50,13
0,3	0,66	23,04	2,05	12,06	5,61	36,27
0,5	0,66	19,84	5,73	28,99	6,73	41,12
0,7	0,60	18,11	13,44	87,39	4,26	25,28
1,0	0,59	18,08	13,31	69,63	5,61	33,27

$S_Э$ – селективность по эпексидной группе, $S_К$ – селективность по кислотной группе.

При увеличении концентрации H_2SO_4 надуксусная кислота расходуется интенсивнее. Это можно объяснить тем, что сильная кислота является также катализатором разложения пероксидных групп в реакционной смеси. Об этом свидетельствует уменьшение содержания активного кислорода. Ранее было отмечено, что влияние катализатора на процесс эпексидирования непредельных соединений линейно зависит от силы кислоты [7]. Близкие зависимости наблюдаются при эпексидировании НПС с использованием в качестве катализатора серной и фосфорной кислоты в интервале 0 - 0,7 % (рис. 3).



Рис. 3 – Зависимость бромного и эпексидного чисел от концентрации и вида катализатора (— - бромное число, --- - эпексидное число)

Каталитическая активность H_3PO_4 в процессе эпексидирования заметно ниже в сравнении с H_2SO_4 , особенно в области высоких концентраций, однако, судя по изменениям Бч, селективность процесса выше в области низких концентраций катализатора.

Влияние времени реакции на процесс эпексидирования НПС. Актуальным является исследование изменения свойств НПС в процессе синтеза.

Технически весь процесс можно разделить на два основных этапа:

1. Добавление окислителя в раствор модифицируемой смолы.

2. Окисление НПС в изотермических условиях.

На рис. 4 представлены зависимости изменения величин бромного и эпексидного чисел, а на рис. 5 - зависимость величины активного кислорода в процессе окисления.

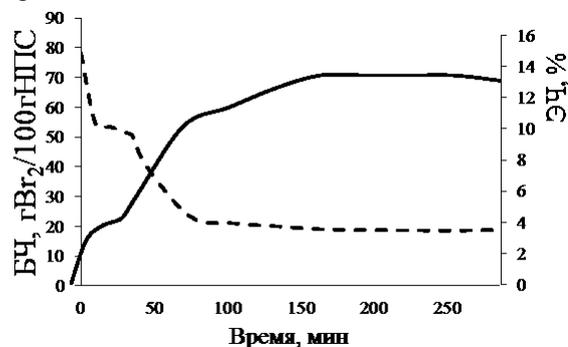


Рис. 4 – Зависимость величины бромного и эпексидного чисел от времени реакции (— - бромное число, --- - эпексидное число)

Представленные графики позволяют судить об особенностях процесса. При добавлении эпексидирующей системы наблюдается накопление пероксидных групп в реакционной смеси, о чем свидетельствует увеличение содержания активного кислорода. После после добавления всей окислительной системы (50 мин) происходит снижение содержания пероксидных групп, и протекает непосредственно процесс эпексидирования. Однако уменьшение значений бромного числа и незначительное увеличение эпексидного на первом этапе модификации объясняется появлением в структуре молекулы карбонильных (карбоксильных) групп. Вероятно, вначале образуются преимущественно гидроксильные и карбонильные (карбоксильные) группы, а далее - преимущественно эпексидные. Заметно, что скорость эпексидирования с течением времени падает. Это явление объясняется снижением содержания реакционноспособных $C=C$ связей и необратимым расходом образовавшейся надуксусной кислоты.

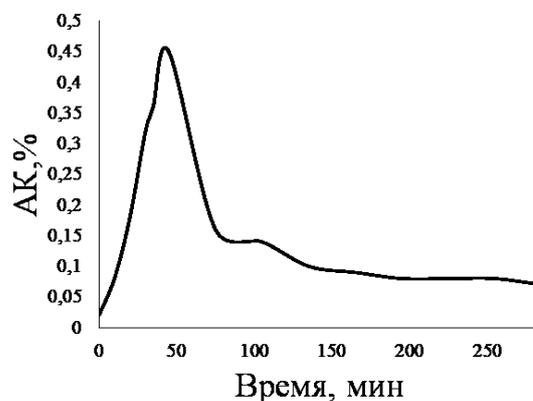


Рис. 5 – Зависимость величины активного кислорода от времени реакции

Анализ графиков, представленных на рис. 3 и 4) указывают на то, что, что максимальные значения эпоксидных чисел достигаются спустя 150 мин. после добавления эпоксидирующей смеси смеси.

Заключение

Таким образом, по результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. Определены оптимальные условия для окислительной модификации нефтеполимерных смол, приводящий к появлению эпоксидных и карбоксильных групп в структуре молекулы. Установлено, что максимальные значения эпоксидных чисел достигается при соотношении $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}_2$, равном 0,5...0,7 (моль.) и соотношении $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{НПС}$, равном 0,5 - 0,7 (масс.).

2. Рассмотрено влияние концентрации и силы кислотного катализатора на процесс эпоксидирования. Показано, что глубина окисления симбатна силе кислоты. Оптимальной концентрацией катализатора является 0,7...1,0 %.

3. Рассмотрено влияние времени реакции на процесс модификации НПС надуксусной кислотой, образующейся «in situ». Оптимальным временем эпоксидирования НПС в рассматриваемых условиях является 150 мин.

Литература

1. Бондалетов О.В., Бондалетова Л.И., Огородников В.Д. Использование циклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза в синтезе модифицированных неф-

теполимерных смол // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – № 3. – С. 77-82.

2. Bratyshak M., Grynshyn O., Shyshchak O. Obtaining of petroleum resins using pyrolysis by-products // Ecological Chemistry and Engineering. – 2007 – Vol.14 – №2. – P.325-328.
3. Способ эпоксидирования олефинов: пат. 2263671 Рос.Федерация. № 2004119914/04; заяв. 29.06.2004; опубл. 10.11.2005, – 6с.
4. Grynshy O, Bratyshak M., Krinitskiy V. Petroleum resins for bitumens modifications. // Chemistry and Chemical Technology. – 2008. – Vol.2. – №1. – P.47-53.
5. Братичак М.М., Гагін М.Б., Гринишин О.Б., Гевусь О.І. Синтез нафтополімерних смол з епоксидними групами в присутності 1,2-епокси-3-трет-бутилпероксипропану // Док. Нац. АН України. – 2002. – № 9. – С. 141-143.
6. В.В.Жебровский. Технология синтетических смол, применяемых для производства лаков и красок. – М.: Высшая школа.ю 1968. – 128с.
7. Чайковский Т.В. Эпоксидирование ненасыщенных углеводородов фракции С5 органическими пероксидами: автореф. дис. ... канд. тех. наук. – Львов, 2008. – 17с.
8. Прилежаева Е.Н. Реакции Прилежаева. Электрофильное окисление. – М.: Наука, 1974. – 333с.
9. Руководство к практическим работам по химии полимеров: Учеб. пособие / Под ред. В. С. Иванова. — Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1982.— 176 с

© **О. И. Славгородская** - асп. каф. ТОВиПМ ТПУ; **В. Г. Бондалетов** - доц. каф. ТОВиПМ ТОВиПМ ТПУ; **В. Д. Огородников** - ст. науч. сотр. лаб. физико-химических методов исследования Института химии нефти СО РАН; **Н. В. Улитин** – канд. хим. наук, доц. каф. технологии переработки пластмасс и композиционных материалов КНИТУ; **Т. Р. Дебердеев** – д-р техн. наук, проф. каф. технологии переработки пластмасс и композиционных материалов КНИТУ, deberdeev@kstu.ru.