2. Создана математическая модель для проектирования изделий и расчета сочетания продольных и поперечных слоев с учетом требований к массе и прочности.

3. Разработаны методы и получены результаты испытаний изготовленных изделий на поперечный и продольный изгиб, определены прочность, жесткость и модуль упругости образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Э.С. Зеленский, А.М. Куперман, Ю.А. Горбаткина, В.Г. Иванова-Мумжиева, А.А. Берлин // Российский химический журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2001. – Т. XLV, № 2. – С. 56-74.
2. Промышленные полимерные композиционные материалы. / Под ред. М. Ричардсона/ Пер. с англ. / Под ред. П.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1980. – 472 с., ил.
3. Ю.М. Тарнопольский, Т.Я. Кинцис. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1981. – 272 с., ил.
4. Испытания упругих стержней методом продольного изгиба: монография / В.Ф. Савин, А.Н. Блазнов, О.В. Старцев и др. – Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2009. – 222 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАДИИ ДЕЗАКТИВАЦИИ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

А.А. Мананкова, В.Г. Бондалетов, А.С. Белоусова, А.А. Ляпков

Томский политехнический университет

Изучены закономерности стадии дезактивации $TiCl_4$ оксидом пропилена в бензоле. С помощью ЯМР ^1H- спектроскопии установлена структура полученных алкоксидов титана. Термометрическим методом определены константы скорости дезактивации и значение теплового эффекта реакции $TiCl_4$ и оксидом пропилена.

Ключевые слова: нефтеполимерые смолы, дезактивация катализатора, эпоксидные соединения.

ВВЕДЕНИЕ

Пиролиз прямогонного бензина, осуществляемый с целью получения низших олефинов, сопровождается образованием значительных количеств жидких продуктов пиролиза (ЖПП), выкипающих в интервале температур от 40 до 360 ºС [1] и разделяемых на стандартные фракции C_4, C_5, C_9 и тяжелую пиролизную смолу. Одним из наиболее квалифицированных и наименее затратных направлений использования фракций ЖПП является получение нефтеполимерных смол (НПС) - олигомерных продуктов, обладающих ценными свойствами: хорошей растворимостью в углеводородных растворителях, высокой кислото-щелочностойкостью, совместимостью с окисленными растительными маслами и алкидными олигомерами и находящих широкое применение в лакокрасочной и шинной промышленности, в производстве резинотехнических изделий, для приготовления проклеивающих составов и изготовления нетоксичных древесных плитных материалов.

Олигомеризацию непредельных компонентов фракций ЖПП с целью получения НПС осуществляют термической, каталитической и инициированной полимеризацией. Технологии процессов термической и инициированной полимеризации достаточно просты и позволяют получать светлые НПС. Недостатками данных способов полимеризации является невысокий выход смол и повышенная продолжительность процесса. В случае применения термической полимеризации необходимо наличие высоких температур и давления, а в процессе инициированной полимеризации используют пожаро- и взрывоопасные соединения.

Сравнение различных способов получения НПС показывает, что каталитическая полимеризация обеспечивает наиболее высокий выход смолы. Отличительными особенностями данного метода являются: возможность широко варьировать условия полимеризации и, соответственно, синтезировать смолы, характеризующиеся различными температурами плавления и цветом; высокая

скорость процесса; доступность и невысокая стоимость катализаторов; простота оформления процесса (возможность создания непрерывной технологической схемы при подаче катализатора в виде комплексов). К недостаткам процесса относится необходимость принятия специальных мер для предотвращения коррозии оборудования.

В современных работах широко исследуется возможность использования хлоридов титана для полимеризации фракций ЖПП [2,3], а также индивидуальных непредельных компонентов входящих в их состав [4,5]. При синтезе НПС важной стадией является нейтрализация катализатора. Известные методы с использованием щелочей или аммиака [6] являются трудоемкими и требуют утилизации загрязненных органическими соединениями надсмольных вод. В последнее время для нейтрализации катализатора предлагается использовать окиси олефинов [7]. В работах [8,9] исследовано влияние условий дезактивации на свойства получаемых НПС. Установлено, что использование в качестве дезактиватора оксида пропилена позволяет получать наиболее светлые смолы, что является основным критерием при определении области применения НПС.

В настоящей работе исследованы закономерности процесса взаимодействия тетрахлорида титана с оксидом пропилена как модели реакции дезактивации

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения кинетики реакции взаимодействия тетрахлорида титана с оксью пропилена применяли термометрический метод. Эксперимент осуществляли на установке, которая представляет собой адиабатический реактор идеального смешения [10].

Бензол (ГОСТ 5955-75) абсолютировали по известной методике [11].

Тетрахлорид титана с содержанием основного вещества 99,9 % и плотностью 1,727 г/см^3 и оксид пропилена квалификации «х.ч.» плотностью 0,859 г/см^3 использовали без дополнительной очистки. Рабочие растворы готовили разбавлением основного сухим растворителем до необходимой концентрации.

Спектры ЯМР ^{1}Н снимали на ЯМР-Фурье спектрометре AVANCE AV 300.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Реакцию $TiCl_4$ и оксида пропилена проводили в бензоле при варьировании мольных соотношений компонентов последовательно от 1 : 1 до 1 : 4, замещая атомы хлора в молекуле тетрахлорида титана на образующиеся при раскрытии оксидного цикла алкоксигруппы.

Известно, что раскрытие цикла нессиметричных окисей может протекать как по правилу Красуского, так и с образованием двух изомеров: нормального и аномального строений, т.е. раскрытие окисного кольца происходит в обоих направлениях. Направление раскрытия цикла в нессиметричных окисях зависит от ряда факторов: природы применяемых реагентов (нуклеофильности или электрофильности), наличия заместителя в окисях олефинов, характера применяемых катализаторов и т.д.

В работе [12] установлено, что независимо от природы используемых катализаторов в результате реакции оксида пропилена и уксусной кислоты (3 : 1 моль) образуется 2-гидроксипропилацетат и 1-гидроксипропилацетат, т.е. реакция протекает в обоих направлениях раскрытия эпоксидного кольца в направлении образования двух структурных изомеров.

Реакция эквимолярного взаимодействия $TiCl_4$ и оксида пропилена, в результате которой получаются изомерные 2-хлор-1-пропоксититантрихлорид и 1-хлор-2-пропоксититантрихлорид, представлена на схеме 1.

Для расчета состава полученных в результате взаимодействия $TiCl_4$ и оксида пропилена алкоксидов титана были проанализированы ЯМР^{1}Н-спектры (рис. 1). Все спектры вне зависимости от мольного соотношения компонентов и времени реакции имеют сигналы протонов для –OCH, $–OCH_2$, –CHCl, $–CH_2Cl$, $-CH_3$ – групп, что говорит об образовании изомеров. При увеличении мольного соотношения $TiCl_4$: оксид пропилена от 1 : 1 до 1 : 2 сигналы протонов алкоксидных заместителей сдвигаются в область слабых полей, а при дальнейшем последовательном замещении атомов хлора в молекуле тетрахлорида титана характерные сигналы протонов смещаются в область сильных полей. Этот факт свидетельствует о дезэкранирующем взаимном влиянии двух алкоксигрупп при образовании искаженной тетраэдрической структуры и дальнейшем экранировании сигналов протонов при введении 3-ей и 4-ой алкоксигрупп. Были рассмотрены зависимости изменения интенсивностей выбранных сигналов между собой. Расчеты показали, что в результате взаимодействия $TiCl_4$ и оксида пропилена образуется около 20 % изо- и 80 % нормального изомеров.

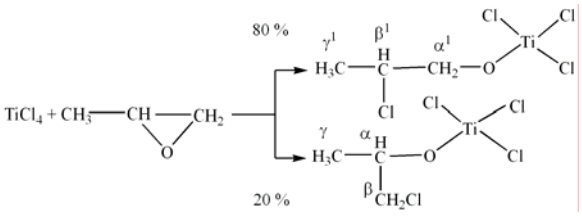

Схема 1

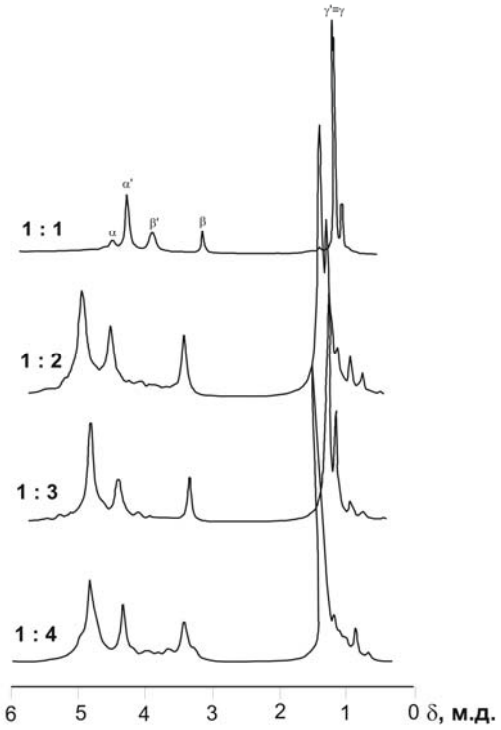

Рисунок 1. ЯМР^{1}Н-спектры алкоксидов титана при различных соотношениях $TiCl_4$: оксид пропилена

Для определения скорости дезактивации провели две серии опытов, в одной из которых в чистый сухой растворитель добавляли расчетное количество $TiCl_4$ и оксид пропилена, изменяя мольное соотношения компонентов, и фиксировали термометрические кривые. Во втором случае в чистый сухой растворитель добавляли расчетное количество $TiCl_4$, а оксид пропилена добавляли в реактор последовательно, увеличивая мольное соотношение. Полученные зависимости наблюдаемой константы скорости от концентрации оксида пропилена представлены на рис. 2. Данные значения константы скорости дезактивации тетрахлорида титана в результате двух экспериментов хорошо коррелируют между собой. При последующем добавлении или увеличении концентрации окиси пропилена скорость реакции уменьшается.

Решение уравнения теплового баланса для адиабатического реактора подробно рассмотрено в работе [4].

Значение теплового эффекта реакции взаимодействия $TiCl_4$ и оксида пропилена при одновременном добавлении необходимого количества реагентов в зависимости от мольного соотношения найдены графически из приведенной на рис. 3 зависимости тепловыделения при проведении реакции дезактивации и составляет 364,7 кДж/моль.

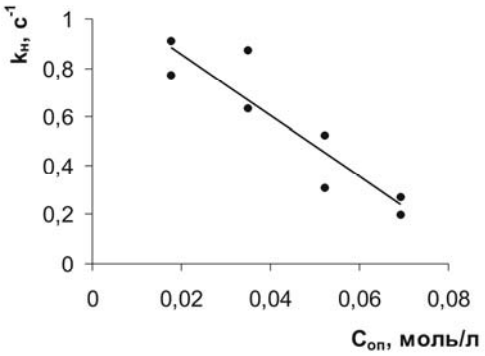

Рисунок 2. Зависимость наблюдаемой константы скорости дезактивации $TiCl_4$ от концентрации оксида пропилена

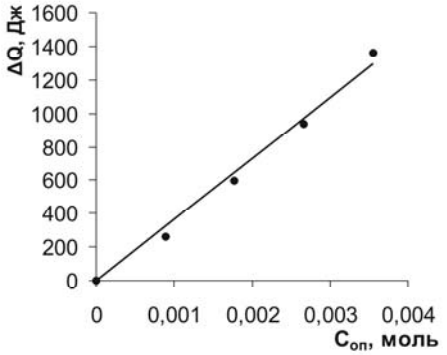

Рисунок 3. Зависимость теплового эффекта реакции дезактивации $TiCl_4$ от количества оксида пропилена

При последовательном введении оксида пропилена в реактор значение теплового эффекта дезактивации составляет 291,3 кДж/моль.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы закономерности стадии дезактивации тетрахлорида титана оксидом пропилена.

1. Установлено, что в результате реакции при мольном соотношении компонентов 1 : 1 – 1 : 4 образуется около 20 % изо- и 80 % нормального изомеров.

2. Определены наблюдаемые константы скорости и значения тепловых эффектов реакции $TiCl_4$ и оксида пропилена. Значение $k_н$ меняется в зависимости от мольного соотношения компонентов в диапазоне (0,2 - 0,9)±0,02 $с^{-1}$, значение теплового эффекта дезактивации составляет 364,7 кДж/моль.

3. На основании полученных данных может быть произведена оценка тепловых эффектов стадии дезактивации тетрахлорида титана и каталитических систем на его основе, а также скорости протекания процесса при расчете реакционного оборудования установок получения нефтеполимерных смол и других углеводородных олигомеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаш С.Е., Аврех Г.Л. Пиролиз углеводородного сырья. - М.: Химия, 1987. – 240 с.
2. Бондалетов В.Г., Фитерер Е.П., Бондалетова Л.И., Новиков С.С. // Изв. ТПУ. - 2006. Т. 309, №3. – С. 106-112.
3. Фитерер Е.П., Бондалетов В.Г., Новиков С.С., Приходько С.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2004. Т. 47, №10. – С. 101-104.
4. Ляпков А.А., Ионова Е.И., Бондалетов В.Г., Романова А.А. // Изв. ТПУ. - 2009. Т. 314, №3. – С. 106-111.
5. Ионова Е.И., Бондалетов В.Г., Ляпков А.А., Фитерер Е.П., Белов Н.В., Огородников В.Д. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. - 2009. Т. 52, №7. – С. 75-78.
6. Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы. - М.: Химия, 1988. – 168с.
7. Патент 2218358 РФ, МКИ С 08 F 240/00. Способ получения нефтеполимерных смол.
8. Бондалетов В.Г., Толмачева В.Я., Фитерер Е.П., Троян А.А., Мананкова А.А., Петренко Т.В. // Изв. ТПУ. - 2009. Т. 314, №3. – С. 98-100.
9. Бондалетов В.Г., Фитерер Е.П., Толмачева В.Я., Бондалетова Л.И. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. - 2005. Т. 48, №11. – С. 73-76.
10. Ляпков А.А., Ионова Е.И., Сутягин В.М., Никонова Н.А. // Изв. ТПУ. – 2008. – Т. 313, №3. – С. 59 – 65.
11. Вайсберг А., Проскауэр Д. Органические растворители. – М: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. – 584 с.
12. Бабаханов Р.А., Шарифова С.К., Зейналов С.Б., Мурсакулова Г.М., Рзабекова Н.Н., Абиева Х.М. // Доклады АН Азерб. СССР. - 1989. – Т. 45, №6. – С. 20-23.