

ПОЛУЧЕНИЕ ЭПОКСИДИРОВАННЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ ПО РЕАКЦИИ ПРИЛЕЖАЕВА

О.И.Славгородская, В.Г.Бондалетов, Е.П.Фитерер, В.Д.Огородников *

Исследована возможность получения модифицированных нефтеполимерных смол надуксусной кислотой, образующейся «in situ». Показано зависимость процемма окисления от различных параметров процесса. Определены оптимальные условия для окислительной модификации нефтеполимерных смол, приводящий к появлению эпоксидных и карбоксильных групп в структуре молекулы

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

ВВЕДЕНИЕ

При пиролитической 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 %. Недостат-

ками 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 концевыми 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 $H_2O_2 - CH_3COOH$ 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 $pH = 7$. 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 $S = \frac{C_{\text{пр}}}{C_{\text{т}}} \cdot 100\%$, где $C_{\text{пр}}$ – кислотное или эпоксидное число, полученное по результатам эксперимента, $C_{\text{т}}$ – теоретическое кислотное число, рассчитанное исходя из значений бромного числа по формуле: $C_{\text{т}} = \frac{B\text{Ч}_{\text{исх}}}{160 \cdot M\text{ч}}$, где $B\text{Ч}_{\text{исх}}$ – бромное число немодифицированной НПС, 160 – молекулярная масса Br₂, Mч – молекулярная масса кислотной (45) или эпоксидной (40) группы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исходной НПС характерны полосы поглощения при 1601 см⁻¹, соответствующие колебаниям связей С=С, и ряд полос малой интенсивности при 1700 – 2000 см⁻¹ («гребенка»), соответствующие валентным колебаниям ароматических углерод-углеродных связей (полистирольные блоки). Полосы средней интенсивности в области 1375 см⁻¹, соответствующие деформационным колебаниям групп СН₂, 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 С-О связи, соответственно.

Влияние соотношения H₂O₂ : НПС на процесс эпексидирования НПС. Значительное влияние на процесс эпексидирования оказывает количество окислителя [6]. Анализ графиков, представленных на рис. 1, показывает, что процесс идет с максимальной эффективностью уже при массовом соотношении H₂O₂ : НПС, равном 0,5. Причем это не зависит от соотношения СН₃СООН : H₂O₂.

Несмотря на то, что при соотношении СН₃СООН : H₂O₂ = 1 происходит

максимальное снижение неопределенности, селективность по эпоксидной группе составляет всего 80 %, в то время, как при соотношениях H₂O₂ : 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 г КОН / г, селективность по кислотной группе около 60 %).

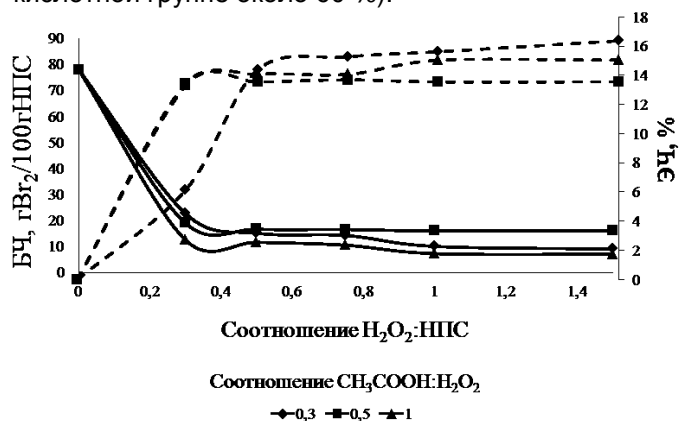


Рисунок 1 - Зависимость бромного и эпоксидного чисел от массового соотношения H₂O₂ : НПС при различных мольных соотношениях СН₃СООН : H₂O₂ (— - бромное число, --- - эпоксидное число)

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

Влияние соотношения СН₃СООН : H₂O₂ на свойства окисленных НПС. Было установлено, что при увеличении соотношения СН₃СООН : H₂O₂ 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 С=С-связей.

Данные ИК-спектров хорошо согласуются с результатами определения эпоксидного и бромного чисел НПС при соотношении H₂O₂ : НПС, равном 0,5 (рис.2).

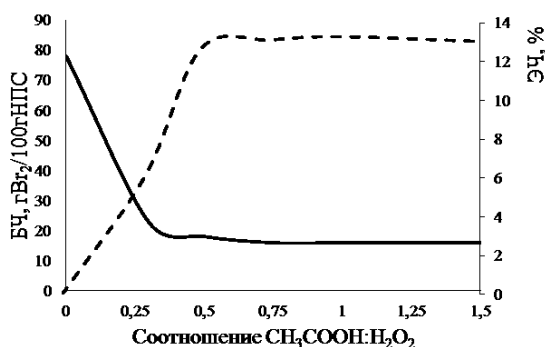


Рисунок.2 - Зависимость бромного и эпоксидного чисел от мольного соотношения $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}_2$ (— - бромное число, --- - эпоксидное число)

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

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 эпоксидирования непредельных соединений линейно зависит от силы кислоты [7]. Близкие зависимости наблюдаются при эпоксидировании НПС с использованием в качестве катализатора серной и фосфорной кислоты в интервале 0 -0,7 % (рис. 3).



Рисунок 3 - Зависимость бромного и эпоксидного чисел от концентрации и вида катализатора (— - бромное число, --- - эпоксидное число)

Каталитическая активность H_3PO_4 в процессе эпоксидирования 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 эпоксидирования 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 эпоксидного чисел, а на рис. 5 - зависимость величины активного кислорода в процессе окисления.

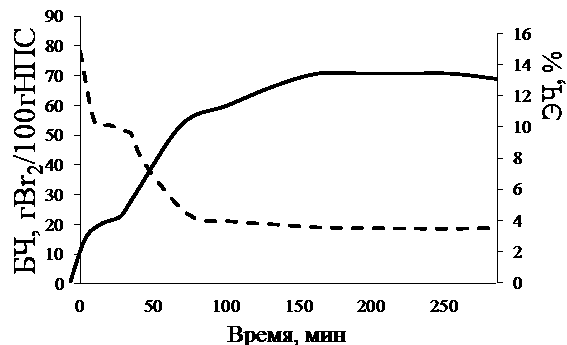


Рисунок 4 - Зависимость величины бромного и эпоксидного чисел от времени реакции (— - бромное число, --- - эпоксидное число)

Таблица 1 - Зависимость свойств эпоксицированной НПСС_{С9} от количества катализатора

Количество H ₂ SO ₄ , %	Активный кислород, %	Бромное число, г Br ₂ / 100г НПС	Эпоксидное 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 эпоксидной группе, S_к– селективность по кислотной группе.

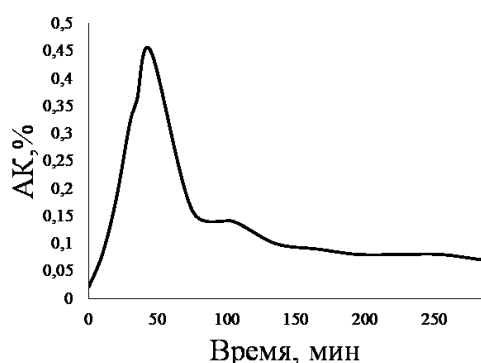


Рисунок 5 - Зависимость величины активного кислорода от времени реакции

Представленные графики позволяют судить об особенностях процесса. При добавлении эпоксицирующей системы наблюдается накопление пероксидных групп в реакционной смеси, о чем свидетельствует увеличение содержания активного кислорода. После добавления всей окислительной системы (50 мин) происходит снижение содержания пероксидных групп, и протекает непосредственно процесс эпоксицирования. Однако уменьшение значений бромного числа и незначительное увеличение эпоксидного на первом этапе модификации объясняется появлением в структуре молекулы карбонильных (карбокислых) групп. Вероятно, вначале образуются преимущественно гидроксильные и карбонильные (карбокислые) группы, а далее - преимущественно эпоксидные. Заметно, что скорость эпоксицирования с течением времени падает. Это явление объясняется снижением содержания реакционноспособных С=С связей и необратимым расходом образовавшейся надуксусной кислоты [8].

Анализ графиков, представленных на рис. 3 и 4) указывают на то, что,

максимальные значения эпоксидных чисел достигаются спустя 150 мин. после добавления эпоксицирующей 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 карбокислых групп в структуре молекулы. Установлено, что максимальные значения эпоксидных чисел достигается при соотношении СН₃СООН : Н₂О₂, равном 0,5...0,7 (моль.) и соотношении Н₂О₂ : НПС, равном 0,5 - 0,7 (масс.).

2. Рассмотрено влияние концентрации и силы кислотного катализатора на процесс эпоксицирования. 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 эпоксицирования НПС в рассматриваемых условиях является 150 мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бондалетов О.В., Бондалетова Л.И., Огородников В.Д. Использование циклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза в синтезе модифицированных нефтеполимерных смол // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – № 3. – С. 77-82.
2. Bratychak 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.Grynyshy O, Bratyshak M., Krinitskiy V. Petroleum resins for bitumens modifications. // Chemistry and Chemical Technology. – 2008. – Vol.2. – №1. – P.47-53.

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.

УДК 547-39, 66-94

ПРОБЛЕМЫ ПОВЫШЕНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ И КОНВЕРСИИ В ПРОМЫШЛЕННОМ ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА

С.В. Пучков, Ю.В.Непомнящих, Е.С. Козлова, А.Л. Перкель

С помощью полученных в настоящей работе и известных из литературы данных по относительной реакционной способности всех типов связей С-Н циклогексана и его кислородных производных осуществлено моделирование кинетики накопления целевых продуктов в промышленном процессе окисления циклогексана. Показано, что существующие представления о целесообразности окисления циклогексана в циклогексанон нуждаются в пересмотре, так как в этом случае увеличение конверсии сопровождается снижением селективности. Предпочтительным является ведение процесса в сторону преимущественного образования циклогексилгидропероксида и (или) циклогексанола.

Ключевые слова: циклогексан, селективность, конверсия, циклогексилгидропероксид, циклогексанол, циклогексанон, жидкофазное окисление, реакционная способность.

Селективность промышленного процесса окисления циклогексана до циклогексанона и циклогексанола составляет около 80 % при конверсии циклогексана 4-5 % [1-3]. Основная причина столь низкой конверсии связана с вовлечением в радикально-цепной процесс первичных продуктов окисления циклогексана: циклогексилгидропероксида, циклогексанола и циклогексанона, которые более реакционноспособны, чем субстрат. Это приводит к неоправданно большим энергетическим затратам на выделение основных продуктов и рециркуляцию непревращенного циклогексана.

В настоящее время промышленный процесс осуществляется с катализатором на основе солей кобальта. Действие этого катализатора приводит к высокому соотношению спирт/кетон, что повышает нагрузку на стадию дегидрирования. Применение хромсодержащих катализаторов позволяет снизить это соотношение [4], но по техническим причинам оно не было реализовано.

Вместе с тем рассмотрение схемы образования продуктов при окислении циклогексана показывает, что существующие представления о целесообразности окисления

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.Руководство к практическим работам по химии полимеров: Учеб. пособие / Под ред. В. С. Иванова. — Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1982.— 176 с

циклогексана в циклогексанон нуждаются в пересмотре. Рассмотрение рисунка показывает, что все реакции окисления циклогексана нежелательны, в то время как окисление циклогексилгидропероксида и циклогексанола по связям С-Н в положении 1 – благоприятно с точки зрения получения целевого продукта – циклогексанона.

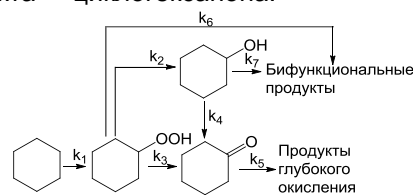


Рисунок. Схема образования продуктов при окислении циклогексана (k_1 – константа скорости окисления циклогексана; k_2 и k_3 – константы скорости распада циклогексилгидропероксида в циклогексанол и циклогексанон; k_4 – константа скорости окисления циклогексанола по СН-связи в положении 1 с образованием циклогексанона; k_5 , k_6 и k_7 – брутто-константы скорости окисления по СН-связям в положениях 2 – 6 циклогексанона; циклогексилгидропероксида и циклогексанола соответственно).