

УДК 678.762.2

Утилизация отходов производства полибутадиена, содержащих 4-винилциклогексен

Н. С. НИКУЛИНА¹, Л. Н. СТАДНИК², И. Н. ПУГАЧЕВА², С. С. НИКУЛИН²¹Воронежский институт ГПС МЧС России,
ул. Краснознаменная, 231, Воронеж 394052 (Россия)

E-mail: nikulina2013@yandex.ru

²Воронежский государственный университет инженерных технологий,
проспект Революции, 19, Воронеж 394036 (Россия)

(Поступила 29.07.14; после доработки 27.10.14)

Аннотация

Исследовано получение низкомолекулярных сополимеров на основе стирола и непредельных соединений, содержащихся в кубовом остатке очистки возвратного растворителя производства полибутадиена, в присутствии хлорида алюминия. Показано, что толуольный раствор низкомолекулярных сополимеров можно использовать в производстве полибутадиена для приготовления раствора антиоксиданта.

Ключевые слова: полибутадиен, 4-винилциклогексен, стирол, сополимеризация, олигомер, добавка

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в мире активно развиваются технологии, направленные на снижение загрязнения окружающей среды за счет использования отходов и побочных продуктов химических, нефтехимических и других производств, а также вторичных полимерных материалов [1–5]. Процесс полимеризации диеновых углеводородов (бутадиена, изопрена) в присутствии катализаторов Циглера – Натта сопровождается образованием димеров, тримеров и других низкомолекулярных производных диеновых углеводородов [2]. Эти продукты также могут быть получены при производстве диенов и в некоторых синтезах с их участием либо целенаправленным синтезом [6]. В этой связи поиски новых способов переработки и использования продуктов, полученных на их основе, имеют актуальное значение.

В опубликованных исследованиях сополимеризацию непредельных соединений, содержащихся в побочных продуктах, осуществ-

ляли в присутствии радикальных инициаторов [7]. Из-за наличия в исходной мономерной смеси стирола в количестве 90 % и радикальных инициаторов (гидропероксида изопропилбензола и др.) выход олигомера не превышал 80 %. Степень конверсии низкоактивного мономера 4-винилциклогексена не превышала 30 % при продолжительности полимеризации 24 ч. При температурах сополимеризации на алюмосиликатных катализаторах 160–180 °С [8] достигаются более высокий выход олигомера (98 %) и степень конверсии стирола и 4-винилциклогексена (95–97 и 90–93 % соответственно). Полученные полимерные материалы характеризуются невысокой молекулярной массой (1000–1500), хорошо растворяются в органических растворителях (толуол, ксилол, нефрас и др.) и находят практическое применение в производстве лакокрасочных материалов, в составах полимерных композиций различного назначения, для консервации и защиты древесины и т. д. [9, 10]. Дополнительное введение стирола в процесс сополимеризации позволяет по-

высить выход по получаемым олигомерам и качество получаемых продуктов [7, 8]. Однако упомянутые процессы характеризуются существенными недостатками:

а) невысокий выход по олигомерным материалам в случае применения радикальных инициаторов, высокое содержание стирола в исходной мономерной смеси (до 90 %) и продолжительность процесса (24 ч);

б) высокие температуры синтеза в случае применения алюмосиликатных катализаторов (160–180 °С) сопряжены с повышенными энергетическими затратами; значительная продолжительность процесса (24 ч), высокое содержание стирола в исходной мономерной смеси (70–80 %) и необходимость утилизации отработанного алюмосиликатного катализатора.

Перспективными в этом плане можно считать катализаторы катионного типа, например хлорид алюминия, который обладает высокой активностью и широко используется при алкилировании ароматических углеводородов и катионной полимеризации [11].

Цель данной работы – изучение процесса сополимеризации побочных продуктов производства полибутадиена в присутствии хлорида алюминия с применением математического планирования эксперимента.

Димеры, тримеры и другие низкомолекулярные производные на основе бутадиена концентрируются в кубовой жидкости ректификационных колонн в процессе очистки возвратного растворителя – толуола [5]. Синтезированные олигомерные продукты могут найти применение в производстве полибутадиена для приготовления раствора антиоксиданта. Это позволит снизить потери ценного мономера (бутадиена) и растворителя (толуола) и сократить расходы дорогого углеводородного сырья на 1 т выпускаемой продукции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследовании использован кубовый остаток очистки толуола (КООТ) – возвратного растворителя производства полибутадиена – следующего состава, мас. %: толуол ~35.0, 4-винилциклогексен (ВЦГ) ~47.0, циклододекатриен-1,5,9 (ЦДТ), *n*-додекатетраен-2,4,6,10 (НДТ) и высококипящие соединения ~18.0.

Процесс сополимеризации непредельных соединений, содержащихся в КООТ, проводили следующим образом. В продукт сухой азотом реактор, снабженный рубашкой для подачи теплоносителя с целью поддержания заданной температуры, вводили КООТ, стирол и загружали при непрерывном перемешивании расчетные количества хлорида алюминия в толуоле. Затем в рубашку реактора подавали теплоноситель и выводили температурный режим сополимеризации на заданный уровень. Процесс сополимеризации непредельных соединений, содержащихся в КООТ, контролировали путем отбора проб из реактора и дальнейшего определения в них сухого остатка [12] для оценки содержания сополимера в реакционной массе. После завершения процесса полимеризации и дезактивации катализатора из полученного толуольного раствора олигомера отгоняли растворитель и незаполимеризовавшиеся мономеры (стирол, 4-винилциклогексен и другие низкомолекулярные продукты), которые конденсировали в холодильнике, собирали в приемнике и подвергали хроматографическому анализу.

Процесс синтеза олигомеров на основе КООТ и стирола изучали с использованием математического планирования эксперимента.

Определен полный факторный план, по которому опыты проводили на верхнем и нижнем уровнях варьирования факторов, т. е. используя минимальные и максимальные значения факторов: V_1 (содержание стирола в реакционной смеси) – 30 и 70 %; V_2 (продолжительность процесса) – 1 и 7 ч; V_3 (количество катализатора хлорида алюминия) – 1.1 и 2.7 %. Выполнено 8 опытов ($N = 2^3$), включая все возможные комбинации этих уровней (табл. 1). Для определения дисперсии воспроизводимости опыты дублировались и выполнялись в случайном порядке. По расчету дисперсия воспроизводимости $S_b^2 = 0.375$ при числе степеней свободы $f_1 = 8$.

На следующем этапе определяли возможные области применения синтезированных олигомерных продуктов. С этой целью в полученный толуольный раствор олигомера после дезактивации катализатора вводили антиоксидант (агидол-2) и дополнительное количество толуола. Раствор перемешивали до

ТАБЛИЦА 1

Матрица планирования полного факторного эксперимента

Номер п/п	x_1	V_1	x_2	V_2	x_3	V_3	Y_{cp}
1	-1	30	-1	1	-1	1.1	43.3
2	+1	70	-1	1	-1	1.1	64.8
3	-1	30	+1	7	-1	1.1	70.7
4	+1	70	+1	7	-1	1.1	87.1
5	-1	30	-1	1	+1	2.7	64.3
6	+1	70	-1	1	+1	2.7	86.4
7	-1	30	+1	7	+1	2.7	84.1
8	+1	70	+1	7	+1	2.7	88.3

Примечание. x_i и V_i – кодированные и натуральные значения факторов соответственно; x_1 , V_1 – содержание стирола, мас. %; x_2 , V_2 – продолжительность сополимеризации, ч; x_3 , V_3 – содержание катализатора, мас. %; Y_{cp} – функция отклика (выход олигомера, мас. %).

полного растворения антиоксиданта и затем смешивали с раствором полибутадиена. Дозировку антиоксиданта выдерживали согласно требованиям ГОСТ [13]. Далее толуольный раствор, содержащий полибутадиен, олигомеры, антиоксидант и незаполимеризовавшиеся соединения, направляли на дегазацию. В отделении дегазации отгоняли толуол и незаполимеризовавшиеся соединения (стирол, низкомолекулярные производные бутадиена и др.), которые направляли в отделение очистки возвратного растворителя. Очищенный толуол возвращали в технологический процесс, а кубовый остаток ректификационных колонн – на полимеризацию. Таким образом, реализуется замкнутый технологический процесс в производстве полибутадиена и минимизированы потери мономерного бутадиена и растворителя – толуола.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования, посвященные применению радикальных инициаторов в процессе получения олигомеров на основе непредельных КООТ и стирола [7], показали, что высокий выход по синтезируемым продуктам удается достичь только при высоком содержании стирола в реакционной массе (70–90 %). Однако стирол – дорогой и дефицитный продукт, и его использование в повышенных количествах

существенно повышает себестоимость получаемого олигомера. В этой связи необходимо повысить выход получаемых олигомеров, сократить продолжительность процесса и расход стирола.

Математическая модель при выполнении полного факторного эксперимента описывается уравнением регрессии. Определены коэффициенты регрессии и проверена их значимость с помощью критерия Стьюдента. После исключения незначимых коэффициентов уравнение принимает следующий вид:

$$Y = 74.87 + 9.27x_1 + 10.17x_2 + 8.39x_3 - 1.6x_1x_2 - 2.25x_2x_3 \quad (1)$$

Пригодность математической модели для описания изучаемого процесса проверяли с помощью критерия Фишера. Дисперсия адекватности (соответствие экспериментальных и теоретических результатов опытов) $S_{ад}^2 = 0.650$ при числе степеней свободы $f_2 = 2$. Отношение дисперсии адекватности к дисперсии воспроизводимости равно 1.73, что меньше критерия Фишера $F_{2,8} = 4.5$. Следовательно, полученная модель адекватна.

Из уравнения (1) следует, что все три переменных фактора примерно равнозначно влияют на величину Y , т. е. на выход олигомеров. Коэффициенты при этих факторах больше нуля, поэтому с увеличением их значения растет и выход олигомеров. Парные взаимодействия не оказывают существенного влияния на выход олигомеров.

В натуральных значениях факторов уравнение регрессии имеет следующий вид:

$$Y = 5.65 + 0.57V_1 + 6.53V_2 + 14.24V_3 - 0.03V_1V_2 - 0.94V_2V_3 \quad (2)$$

Определенный из уравнений (1), (2) выход олигомера составляет 74.87 % при содержании стирола в реакционной смеси 50 %, продолжительности процесса 4 ч и дозировке катализатора 1.9 % на исходные мономеры (стирол, ВЦГ, ЦДТ, НДТ и др.).

При дальнейшем увеличении содержания стирола в реакционной смеси до 70 % выход олигомера возрастает до 84.14 %.

Синтезированный олигомер на основе КООТ представляет собой маслообразную жидкость коричневого цвета, которая характеризуется следующими показателями: бромное число 62–65 г $Br_2/100$ г; молекулярная масса (M_v) 1000–1200.

ТАБЛИЦА 2

Влияние олигомерной добавки на свойства полибутадиена

Показатели	Содержание олигомерной добавки, Контрольный				образец
	% на каучук				
	0.25	0.50	1.0	1.5	
Вязкость по Муни	45.0	44.5	44.0	44.0	46.0
Потеря массы каучука при сушке, %	0.15	0.17	0.18	0.18	0.16
Массовая доля золы, %	0.13	0.13	0.15	0.14	0.18
Массовая доля антиоксиданта агидола-2, %	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Условное напряжение при 300 % удлинении M_{300} , МПа	6.9	6.7	6.5	7.0	7.1
Условная прочность при растяжении f_p , МПа	19.5	19.5	19.2	18.8	19.7
Относительное удлинение при разрыве E_p , %	510	510	530	520	510
Относительная остаточная деформация после разрыва $E_{ост}$, %	8	10	10	8	8

По содержанию олигомера в растворе (сухой остаток) и результатам хроматографического анализа углеводородного отгона из полимеризата установлено, что степень конверсии стирола составила 88–92 %, 4-винилциклогексена – 62–66 %.

Учитывая тот факт, что олигомерный продукт получен из побочных продуктов производства полибутадиена, их целесообразно использовать в производстве бутадиенового каучука. Это позволит снизить потери бутадиена за счет образования низкомолекулярных производных на его основе и уменьшить расход дорогостоящего растворителя – толуола. Толуольный раствор полученного олигомера, содержащий незаполимеризовавшиеся исходные мономеры КООТ и стирол, можно использовать после дезактивации катионного катализатора для приготовления раствора антиоксиданта. В этом случае можно не только уменьшить применение товарного толуола для приготовления раствора антиоксиданта, но и использовать синтезированные олигомеры в качестве наполнительной добавки для полибутадиена.

На основе полученных образцов каучука по стандартной технологии приготовлены резиновые смеси с использованием общепринятых компонентов. Резиновые смеси вулканизовали при 143 °С в течение 40 мин.

Результаты испытаний по влиянию олигомерной добавки на свойства получаемого полибутадиена представлены в табл. 2. Видно, что введение в полибутадиен небольших добавок синтезированного олигомера (до 1.5 % на кау-

чук) не влияет на показатели вулканизатов. По всем основным показателям контрольный и экспериментальные образцы схожи.

ВЫВОДЫ

1. На основе исходных мономеров КООТ и стирола в присутствии хлорида алюминия могут быть синтезированы низкомолекулярные сополимеры (олигомеры) с высоким выходом (88 %) при дозировке стирола до 70 % и продолжительности полимеризации 4 ч.

2. Показана принципиальная возможность использования полученного толуольного раствора синтезированного олигомера для приготовления раствора антиоксиданта.

3. Введение антиоксиданта в раствор синтезированного низкомолекулярного сополимера в полибутадиен не ухудшает показателей получаемых вулканизатов.

4. Использование побочных продуктов производства полибутадиена в технологическом процессе его производства позволит снизить потери ценного и дорогого углеводородного сырья (бутадиена и толуола) и повысить производительность процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Филимонова О. Н. Переработка и применение кубовых остатков ректификации стирола. М.: Академия естествознания, 2009. 76 с.
- 2 Никулин С. С., Шеин В. С., Злотский С. С., Черкашин М. И., Рахманкулов Д. Л. Отходы и побочные продук-

- ты нефтехимических производств – сырье для органического синтеза. М.: Химия, 1989. 240 с.
- 3 Неклодов А. Д., Иванкин А. Н. Переработка органических отходов. М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2006. 380 с.
 - 4 Малкин В. П., Бурба А. А., Зеленина Т. В., Ягудин Н. Г. Утилизация промотходов нефтеперерабатывающих предприятий. М., 2001. 118 с.
 - 5 Кроль В. А., Ривин Э. М., Щербань Г. Т. Свойства и применение диеновых олигомеров. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1984. 40 с.
 - 6 Фельдблюм В. Ш. Синтез и применение непредельных циклических углеводородов. М.: Химия, 1982. 207 с.
 - 7 Никулин С. С., Глазков С. С., Сергеев Ю. А., Шеин В. С., Зайченко Н. Л., Черкашин М. И. // Пром-сть СК, шин и РТИ. 1985. № 10. С. 3–5.
 - 8 Сидоров С. Л., Шаповалова Н. Н., Молодыка А. В., Никулин С. С. // Производство и использование эластомеров. 1993. № 4. С. 14–17.
 - 9 Никулин С. С., Дмитренко А. И., Сидоров С. Л., Шаповалова Н. Н., Хохлова О. А. // Изв. вузов. Лесн. журн. 1996. № 3. С. 54–57.
 - 10 Черных О. Н., Никулин С. С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50, № 2. С. 82–86.
 - 11 Тимофеев В. С., Серафимов Л. А., Тимошенко А. В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Высш. шк., 2010. 408 с.
 - 12 Пояркова Т. Н., Никулин С. С., Пугачева И. Н., Кудрина Г. В., Филимонова О. Н. Практикум по коллоидной химии латексов. М.: Академия естествознания, 2011. 124 с.
 - 13 ГОСТ 14927–75. Каучук синтетический *cis*-бутадиеновый СКД.