

и по подбору оптимальных режимов работы железозоксидного катализатора (температура, соотношение пар : сырье и т.д.) для снижения его коксуемости.

Литература

1. Павлов С.Ю., Суровцев А.А. Перспективы развития производства изопрена и полиизопренового каучука // Химическая промышленность. 1997. № 7. С. 12—19.
2. Огородников С.К., Идлис Г.С. Производство изопрена. Л.: Химия, 1973. 293 с.
3. Гильманов Х.Х., Ламберов А.А. Проблемы и перспективы развития инновационных технологий в ОАО «Нижнекамскнефтехим» // Катализ в промышленности. 2011. № 3. С. 84—87.
4. Гильмутдинов Н.Р., Хафизов А.В., Коршунов А.И., Зарипов И.М., Блинов А.А., Смагин В.М. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1996. № 5. С. 29—32.
5. ТУ 2173—134—05766801—05. Катализатор дегидрирования КДО.
6. Бокин А.И., Баженов Ю.П., Касьянова Л.З. и др. Физико-химические и эксплуатационные свойства оксидных железокалиевых катализаторов процесса дегидрирования изоамиленов // Катализ в промышленности. 2003. № 4. С. 24—28.
7. Ламберов А.А., Дементьева Е.В., Гильманов Х.Х., Гильмуллин Р.Р., Качаева Н.В., Иванова А.В. Промышленные испытания отечественного и зарубежных катализаторов дегидрирования изоамиленов в изопрен // Катализ в промышленности. 2008. № 4. С. 29—35.
8. Hirano T. Active Phase of potassium-promoted iron oxyde catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene // Applied catalysis. 1986. V. 26. PP. 81—90.
9. Hirano T. Roles of potassium in promoted iron oxyde catalysts for dehydrogenation of ethylbenzene // Applied catalysis. 1986. V. 26. PP. 65—79.
10. Гильманов Х.Х., Ламберов А.А., Гильмуллин Р.Р., Павлова Е.А. Влияние крекинга и коксообразования на селективность железозоксидных катализаторов в процессе дегидрирования метилбутиленов в изопрен // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 3. С. 176—181.
11. Бокин А.И., Баженов Ю.П., Касьянова Л.З., Кутепов Б.И., Травкин Е.А., Балаев А.В. Дезактивация катализатора К-24И примесями хлор- и сероорганических соединений при дегидрировании изоамиленовой фракции // Катализ в промышленности. 2003. № 5. С. 34—36.

УДК 678.644 : 14

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИЭФИРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДИМЕТАЛЛОЦИАНИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2012 г. Р.Р. Шарифуллин,
Л.Р. Сафина, А.С. Биктимерова,
Н.С. Габдулхакова, Д.Х. Сафин

ОАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск

Введение

Применение простых полиэфиров (ПП) на основе оксидов пропилена и этилена в качестве активной основы деэмульгаторов нефтяных эмульсий известно давно. Используемые для этих целей ПП должны обеспечить одновременно высокую скорость разрушения эмульсии и низкое остаточ-

ное содержание влаги и солей в нефти. В условиях постоянного увеличения в объеме добываемой нефти доли «угленосных» нефтей, характеризующихся высокой устойчивостью эмульсии, достижение максимальной глубины обезвоживания нефтей приобретает особое значение. В последние годы для

решения этой проблемы наиболее часто используют высокомолекулярные разветвленные производные ПП, обладающие высокой деэмульгирующей активностью [1–3].

Одним из способов получения высокомолекулярных ПП является синтез олигоуретанов взаимодействием известного базового ПП, к примеру, Лапрола 6003-2Б-18 или простого полиэфира ПП 4202-2Б-30Щ, с изоцианатсодержащим реагентом [2, 3]. Олигоуретаны имеют ограниченную молекулярную массу и представляют обычно смесь низкомолекулярного исходного полиэфира с олигоуретанами на его основе. В связи с этим важно понимание основных закономерностей в изменении деэмульгирующей активности ПП при варьировании их функциональности и молекулярной массы.

Для проведения целенаправленных исследований интересными являются ПП, получаемые с использованием технологии полимеризации оксида пропилена в присутствии диметаллоцианидных (ДМЦ) катализаторов. Среди ДМЦ-катализаторов для полимеризации оксида пропилена наибольшее распространение получили катализаторы на основе гексацианокобальтата цинка. Особенность данной технологии состоит в возможности получения ПП на основе какой-либо стартовой системы в широком интервале варьирования их молекулярной массы. Несмотря на это, ДМЦ-катализаторы находят применение в промышленности лишь для получения низкомолекулярных гомополимеров оксида пропилена и статистических сополимеров его с оксидом этилена. Широкому внедрению указанной технологии препятствуют ограничения в выборе стартовых веществ, невозможность прямого синтеза блоксополимеров оксидов пропилена и этилена, а также наличие длительного индукционного периода на стадии инициирования полимеризации. Имеющаяся в литературе информация по данной технологии в ос-

новном касается изучения структуры катализатора, процесса инициирования [4, 5], и мало внимания при этом уделяется исследованию особенностей протекания полимеризации в присутствии ДМЦ-катализаторов и физико-химическим характеристикам ПП.

Целью данной работы является изучение особенностей синтеза серии ПП гомополимеров оксида пропилена на основе моноэтиленгликоля (МЭГ) и глицерина с использованием ДМЦ-катализатора и исследование их физико-химических характеристик.

Экспериментальная часть

Синтезы ПП проводили с использованием ДМЦ-катализатора на основе комплексного соединения гексацианокобальтата (III) цинка. В таблице 1 представлены физико-химические характеристики применяемого катализатора. Для полимеризации использовали оксид пропилена по ГОСТ 23001–88 сорт «высший» с содержанием основного вещества не менее 99,9 мас. %.

Процесс получения ПП осуществляли на лабораторной установке, состоящей из стального реактора объемом 0,5 дм³ с перемешивающим устройством, термостата, потенциометра, мерника для оксида пропилена. Полимеризацию оксида пропилена проводили при температуре 110–120 °С, концентрации катализатора от 50 до 300 ppm.

В качестве стартовой системы использовали форполимеры (ФП) с молекулярной массой 1000, полученные оксипропилированием глицерина и моноэтиленгликоля в присутствии щелочного катализатора с последующей нейтрализацией и очисткой фосфатно-сорбционным способом [6, 7]. Степень чистоты ФП контролировали по остаточному содер-

Таблица 1
Физико-химические характеристики
ДМЦ катализатора

Наименование показателя	Значение
Внешний вид и цвет	Сыпучий порошок кремового цвета
Содержание Zn, мас. %	12
Содержание Co, мас. %	25
Массовая доля хлоридов (Cl), %	7
Насыпная плотность, г/см ³	0,3
Летучие компоненты, мас. %	2,0

Шарифуллин Р.Р. – канд. техн. наук, начальник исследовательской лаборатории «Окисей этилена и пропилена» НТЦ ОАО «Нижнекамск-нефтехим». Тел.: (8555) 37-97-72. E-mail: Rafael_Sharif@mail.ru

Сафина Л.Р. – аспирант Казанского национального исследовательского технологического университета. Тел.: (8555) 37-91-14. E-mail: liliyasafina090688@yandex.ru

Биктимерова А.С. – инженер-технолог 3-й категории исследовательской лаборатории «Окисей этилена и пропилена» НТЦ ОАО «Нижнекамск-нефтехим». Тел.: (8555) 37-91-14. E-mail: chemical_miracle@mail.ru

Габдулхакова Н.С. – вед. инженер той же лаборатории. Тел.: (8555) 37-96-52. E-mail: nazira.gabdulhakova@mail.ru

Сафин Д.Х. – д-р техн. наук, первый зам. директора НТЦ ОАО «Нижнекамск-нефтехим». Тел.: (8555) 37-58-62. E-mail: SafinDH@nknkh.ru

Таблица 2

Основные характеристики синтезированных форполимеров

Наименование показателя	Полиэфир	
	ФП-1000 на глицерине	ФП-1000 на МЭГ
Вязкость динамическая, мПа·с	185	110
Йодное число, гI ₂ /100 г	0,30	0,32
Гидроксильное число, мг КОН/г	160	105
Массовая доля воды, %	0,05	0,04
Содержание солей калия, мг K ⁺ /дм ³	10	9

жанию солей калия (K⁺) и воды. Сведения о физико-химических свойствах ФП приведены в табл. 2.

Для синтеза ПП в реактор загружали ФП и ДМЦ-катализатор, содержимое реактора продували азотом. Затем в герметично закрытый реактор при комнатной температуре подавали оксид пропилена в количестве 5–10 % от общей загрузки стартовой системы, включали перемешивание и нагрев реакционной массы горячим теплоносителем. Начало реакции окислалкирования сопровождалось подъемом температуры и падением давления в реакторе. После иницирования реакции оксид пропилена подавали со скоростью, обеспечивающей температуру не более 120 °С и давление в реакторе не более 4 кгс/см².

В полученных образцах полиэфиров определяли: гидроксильное число (ГОСТ 25261–82), содержание воды (ГОСТ 14870–77), йодное число (ГОСТ 25240–82), вязкость (на вискозиметре Хепплера).

Молекулярные характеристики ПП определяли на гель-хроматографе Alliance GPCV-2000 фирмы «Waters», оснащенном рефрактометрическим и вискозиметрическими детекторами с использованием набора стирогелевых колонок Waters с диаметром пор 10³, 10⁴, 10⁵ Å. В качестве элюента применяли толуол при температуре 30 °С с заданной скоростью потока 1 мл·мин^{–1}. Универсальную калибровку рассчитывали по стандартным полистирольным образцам с молекулярной массой 2·10³–4·10⁶ г·моль^{–1}.

Обсуждение результатов

Используемый ДМЦ-катализатор представляет собой аморфное вещество на основе комплексного соединения гексацианокобальтата (III) цинка,

содержащего органические лиганды, преимущественно триметилкарбинол. Начало процесса полимеризации оксида пропилена в присутствии этого катализатора предполагает его активацию, которая заключается в формировании нового комплексного соединения с оксидом пропилена и гидроксил-содержащим стартовым веществом в качестве лигандов. Стадия активации приводит к появлению индукционного периода полимеризации, длительность которого зависит от природы стартового вещества, чистоты используемых реагентов и условий проведения полимеризации. С использованием ДМЦ-катализатора на основе ФП глицерина и МЭГ получена широкая серия ПП со среднемассовой молекулярной массой (M_w) 6000–150000 (см. табл. 3).

Наблюдаемое время иницирования ФП на основе глицерина более длительно по сравнению со стартовой системой на МЭГ (рис. 1). Это хорошо согласуется с известной для реакции с участием ДМЦ-катализатора закономерностью, заключающейся в увеличении индукционного периода по мере роста «гидроксильного числа» стартовой системы [8]. Отличительной особенностью полимеризации на ФП глицерина является незначительный расход оксида пропилена в начальный период иницирования и более плавное увеличение скорости полимеризации. Это явление имеет место во всех опытах с ФП глицерина и может объясняться особенностью протекания активации ДМЦ-катализатора в присутствии разветвленных стартовых систем.

Из представленных в таблице 3 физико-химических характеристик ПП наиболее существенно изменение динамической вязкости ПП. Для серий

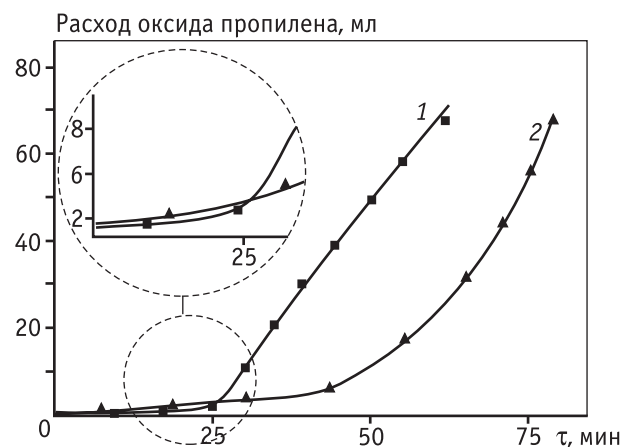


Рис. 1. Динамика расходования мономера в процессе иницирования форполимера на основе МЭГ (1) и глицерина (2)

Таблица 3

Основные условия синтеза и характеристики полученных полиэфиров

№ образца	Стартовое вещество ФП-1000	Дозировка ДМЦ катализатора на конечный продукт, ppm	Молекулярно-массовые характеристики				Вязкость динамическая, мПа·с при 25 °С	Йодное число, гI ₂ /100 г
			M_n	M_w	M_p	Поли-дисперсность		
1	на глицерине	300	4250	7260	5500	1,71	1050	0,17
2		300	9900	16800	11100	1,70	2350	0,16
3		300	24600	40600	25900	1,65	5450	0,15
4		300	36800	70700	42700	1,92	17100	0,20
5	на МЭГ	100	42300	115100	78500	2,72	более 30 000	0,32
6		50	36700	124100	10300	3,39	более 30 000	0,40
7		50	40800	136400	97700	3,34	более 30 000	0,38

продуктов на основе ФП глицерина при увеличении молекулярной массы от 6 тыс. до 40—50 тыс. наблюдается постепенное увеличение вязкости в интервале 1000—6000 мПа·с с последующим резким ростом вязкости при увеличении молекулярной массы до 100 000 и выше. Достижение высоких значений вязкости указанной серии ПП является дополнительным подтверждением возможности получения в присутствии металлоцианидных катализаторов продуктов с высокой функциональностью, близкой к функциональности стартового спирта. О чистоте полученных ПП свидетельствуют низкие значения «йодного числа», указывающие на ограниченное содержание в продуктах ненасыщенных примесей. Из-за высоких вязкостей ПП проведение работ при организации промышленного производства требует разработки специальных подходов по снижению вязкостных характеристик реакционной массы.

Достаточно полную информацию о природе полученных ПП представляют кривые молекулярно-массового распределения (ММР) (рис. 2). Сразу сле-

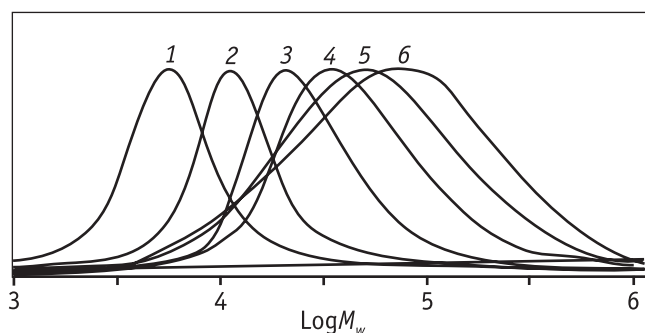


Рис. 2. Кривые ММР синтезированных ПП с различной молекулярной массой (номер кривой соответствует номеру образца в табл. 3)

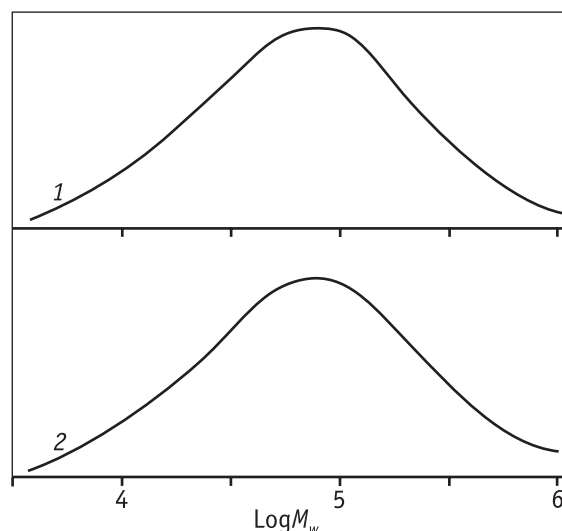


Рис. 3. Кривые ММР высокомолекулярных ПП, синтезированных с использованием форполимера на основе глицерина (1) и МЭГ (2)

дует отметить, что среднемассовая молекулярная масса (M_w) полиэфиров близка к расчетной по загрузке. ПП на основе ФП глицерина с молекулярной массой до 40 000 характеризуются низкими значениями полидисперсности, хотя заметно преобладание на кривых ММР указанных продуктов высокомолекулярной фракции. Можно лишь предположить, что это явление связано с различием скоростей полимеризации оксида пропилена и обменной реакции перераспределения активных центров катализаторов между гидроксильными группами стартового вещества.

При дальнейшем увеличении молекулярной массы ПП до 70 000 и выше происходит постепенный

рост значения полидисперсности в интервале 2,5—3,5, происходящий, в основном, за счет увеличения низкомолекулярной части ПП. Подтверждением этого является постепенный рост ненасыщенности ПП при увеличении молекулярной массы. Другой причиной увеличения доли низкомолекулярной составляющей является постоянное введение в реакционную массу с исходным оксидом пропилена влаги, за счет накопления которой в реакционной массе начинается формирование низкомолекулярных бифункциональных ПП.

Несмотря на образование низкомолекулярных фракций в процессе получения высокомолекулярных ПП, M_w этих полиэфиров имеет значения, близкие к теоретическому. Сравнение кривых ММР высокомолекулярных ПП на основе ФП глицерина и МЭГ показывает, что при изменении функциональности исходного ФП сохраняются закономерности, присущие ФП на основе глицерина (см. рис. 3). Полидисперсность ПП составляет 3,34—3,39, и наблюдается формирование низкомолекулярной фракции. Для высокомолекулярного ПП на основе ФП на МЭГ также сохраняется хорошее соответствие между расчетной молекулярной массой и M_w , что указывает на протекание реакции полимеризации преимущественно по ОН-группам форполимера.

Заключение

Для простых полиэфиров (ПП), полученных оксипропилированием форполимеров на основе глицерина и моноэтиленгликоля в присутствии ДМЦ-катализатора, с молекулярной массой более 40 000 характерно повышение полидисперсности кривых молекулярно-массового распределения за счет увеличения низкомолекулярной фракции, обусловленное протеканием процесса переноса цепи полимеризации на мономер и влагу, поступающую в систему. Полимеризация оксида пропилена в присутствии ДМЦ-катализатора происходит, в основном, по гид-

роксильным группам исходной стартовой системы, о чем свидетельствует хорошая сходимость значений M_w с расчетной молекулярной массой и резкое увеличение вязкости высокомолекулярных полиэфиров.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке способа производства новых марок высокомолекулярных полиэфиров полимеризацией оксида пропилена в присутствии диметаллоцианидных катализаторов.

Литература

1. *Лужецкий А.В.* Синтез и исследование свойств деэмульгаторов олигоуретанового типа: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Казань. 2010. 16 с.
2. Пат. 2008322 РФ. Деэмульгатор СНПХ — 4501 // Бюлл. № 4. 1994.
3. Пат. 2177495 РФ. Способ получения деэмульгатора для обезвоживания и обессоливания водонефтяных эмульсий // Бюлл. № 36. 2002.
4. *Ionescu M.* Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes. Rapra Technology Limited. 2005. PP. 167—183.
5. *Hanxia Lia, Xikui Wang.* Preparation and characterization of Double Metal Complex catalysts // *Molecules*. 2003. № 8. PP. 67—73.
6. *Шарифуллин Р.Р.* Исследование и разработка новых технологий процесса производства простых полиэфиров: дис. канд. техн. наук. Нижнекамск. 2006. 173 с.
7. *Сафин Д.Х., Шарифуллин Р.Р., Габдулхакова Н.С.* Особенности применения фосфатно-адсорбционно-го метода очистки простых полиэфиров от щелочного катализатора // *Журнал прикладной химии*. 2010. Т. 83. № 9. С. 1557—1560.
8. *Шарифуллин Р.Р., Рябова А.С., Габдулхакова Н.С., Сафин Д.Х.* Особенности синтеза простых полиэфиров с использованием диметаллоцианидного катализатора // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2012. № 1. С. 24—27.