

На правах рукописи

ИТАХУНОВ РАДИК НУРАХМЕДОВИЧ

(фамилия, имя, отчество (при наличии) студента)

«Разработка способа переработки высокомолекулярных кубовых остатков производства полиизопрена»

(тема)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Химия и технология продуктов основного органического и нефтехимического синтеза

(направленность (профиль))

АВТОРЕФЕРАТ

магистерской диссертации

Тольятти, 2021

Работа выполнена на кафедре

«Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет»

Научный руководитель:

Цветкова Ирина Васильевна

(фамилия, имя, отчество)

к.х.н., доцент, доцент кафедры «ХТиР»

(ученая степень, ученое звание, должность)

**Руководитель программы
магистратуры:**

Орлов Юрий Николаевич

(фамилия, имя, отчество)

к.х.н., доцент, доцент кафедры «ХТиР»

(ученая степень, ученое звание, должность)

Заведующий кафедрой:

Кравцова Марианна Викторовна

(фамилия, имя, отчество)

к.п.н.

(ученая степень, ученое звание)

Защита состоится «2» июля 2021 г. в 8:30 часов на заседании государственной (итоговой)* экзаменационной комиссии по защите выпускных квалификационных работ, по адресу: г. Тольятти, Белорусская, 16 Б, А-409 .

(улица, дом, аудитория)

С магистерской диссертацией и авторефератом можно ознакомиться на кафедре «Химическая технология и ресурсосбережение».

(наименование)

Электронная версия магистерской диссертации будет размещена на официальном сайте ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет»: <https://dspace.tltsu.ru>.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В центре стратегии любого крупнотоннажного предприятия существует решение о наращивании производственных мощностей. Данный вопрос является одним из наиболее значительных стратегических решений большинства организаций. Данное явление сопровождается не только увеличением производства конечной продукции, но и увеличением образования отходов производства. Ежегодно на предприятиях нефтегазохимического кластера образуется несколько миллионов тонн отходов, которые зачастую не подвергаются дальнейшей переработке.

На предприятии производства синтетического каучука ООО «Тольяттикаучук» каждый год образовывается свыше 8000 тонн тяжелых кубовых остатков. Кубовые фракции, содержащие большое количество высококипящих побочных продуктов, без возможности переработки чаще всего используются в качестве абсорбентов и по низкой стоимости продаются в качестве печных топлив.

Актуальность и научная значимость настоящего исследования заключается в разработке научных основ и создании технологии, позволяющей выделить из смеси абсорбентов и кубовых остатков ценные фракции углеводородов, которые могут быть возвращены в производственный цикл предприятия. Также данная технология поможет снизить количество жидких отходов, используемых в качестве печных топлив или продаваемых по низкой стоимости.

Проблема исследования заключается в содержании большого количества ценных фракций углеводородов в кубовых остатках и абсорбентах, которые не могут быть выделены должным образом и попадают в общую смесь абсорбентов и кубовых остатков предприятия.

Объектом исследования являются кубовые остатки и абсорбенты производств изопрена, высокооктановой метанольной добавки, полиизопренового и бутилового каучуков, а также общие сливы абсорбентов производств.

Предмет исследования: технология и катализаторы выделения ценных фракций углеводородов из кубовых остатков и абсорбентов, которые могут быть возвращены в производственный цикл предприятия.

Цель исследования: разработка эффективного метода очистки и выделения фракций углеводородов из кубовых остатков и абсорбентов предприятия.

Гипотеза исследования состоит в том, что содержащиеся в кубовом остатке непредельные углеводороды препятствуют количественному выделению ароматических углеводородов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Определить физические характеристики исследуемого образца;

2. Рассмотреть способы выделения высокомолекулярных соединений из возвратных потоков процесса полимеризации.
3. Установить оптимальные условия и провести олигомеризацию непредельных соединений с помощью ионообменных смол;
4. Разработать технологическую схему олигомеризации непредельных и выделения ароматических углеводородов из продуктов олигомеризации.

Методы исследования. При выполнении магистерской диссертации использовались следующие физико-химические методы исследования:

- метод йодометрии;
- атмосферная и вакуумная перегонка;
- каталитическая олигомеризация;
- хроматографический и ИК-спектральный анализ продуктов процесса олигомеризации;
- микроскопический анализ катализаторов.

Научная новизна исследования заключается в разработке способа очистки компонентов кубовых остатков и абсорбентов в присутствии катионитных катализаторов и оригинальной технологической схемы выделения углеводородов из продуктов реакции.

Практическая значимость исследования заключается в разработке способа олигомеризации непредельных соединений на катионитных катализаторах, что позволит выделить ароматические углеводороды из кубового остатка ректификации возвратного растворителя, которые в последующем могут быть возвращены в производственный цикл предприятия.

Личное участие автора в организации и проведении исследования состоит в проведении работ по поиску и анализу литературных данных по теме исследования. Представленные в работе данные получены непосредственно автором диссертации или совместно с соавтором опубликованных работ. Автор принимал непосредственное участие в разработке и проведении лабораторных экспериментов, анализировал полученные результаты, разрабатывал технологическую схему и подводил итоги проделанной работы.

Апробация и внедрение результатов работы велись в течение всего исследования. Результаты работы оформлены в виде научных статей и тезисов:

- Цветкова И.В., Байбакова К.Ф., Итахунов Р.Н. Модификация высокомолекулярных остатков методом прямой жидкофазной гидрогенизации с целью получения вторичных нефтепродуктов // Энергоэффективность и энергобезопасность производственных процессов (ЭЭПП-2019) : V Всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов, аспирантов (Тольятти, 12-13 ноября 2019 года) : сборник трудов / Тольятти: Изд-во ТГУ, 2019. С. 369-372.

- Цветкова И.В., Байбакова К.Ф., Итахунов Р.Н. Жидкофазная гидрогенизация высокомолекулярных нефтяных остатков // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Материалы XXXII Международной научно-технической конференции «Реактив-2019». – Уфа: Изд-во «Информреклама», 2019. С. 87-88.
- Цветкова И.В., Итахунов Р.Н. Исследование состава кубового продукта двухстадийной ректификации стабилизированного олигомеризата // «Студенческие Дни науки в ТГУ»: научно-практическая конференция (Тольятти, 13 апреля – 29 мая 2020 года) : сборник студенческих работ / отв. за вып. С.Х. Петерайтис. – Тольятти : Изд-во ТГУ, 2021. С. 260-262.
- Итахунов Р.Н., Цветкова И.В. Способ квалифицированной очистки кубовых остатков производства полиизопрена // Высшая школа: научные исследования. Материалы Межвузовский международный конгресс (г. Москва, 4 марта 2021 г.). – Москва: Издательство Инфинити, 2021. – 200 с. DOI 10.34660/INF.2021.88.76.019

На защиту выносятся:

1. Методика олигомеризации на катионитных катализаторах.
2. Технологическая схема установки олигомеризации непредельных углеводородов и выделения ароматических углеводородов из продуктов олигомеризации.

Структура магистерской диссертации. Работа состоит из введения, 4 разделов, заключения, содержит 36 рисунков, 17 таблиц, список использованной литературы (40 источников), 1 приложения. Основной текст работы изложен на 84 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновываются актуальность выбранной темы исследования, определяются объект, предмет, цель, ведущая идея, выдвигается гипотеза и формулируются задачи работы, характеризуются научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов исследования.

В первом разделе диссертации проведен анализ литературных данных по методам очистки и разделения отдельных фракций углеводородов. Представлена классификация процессов разделения.

Описан процесс олигомеризации как метод выделения непредельных соединений.

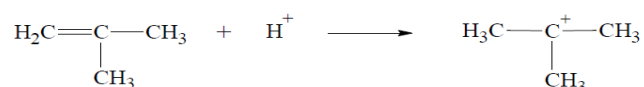


Рисунок 1 – Механизм образования трет-бутильного карбокатиона

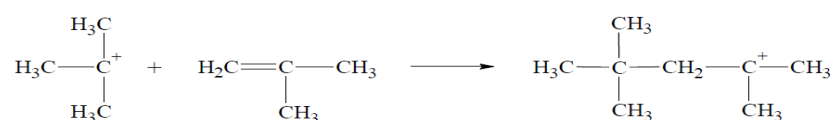


Рисунок 2 - Механизм образования трет-октильного карбкатиона

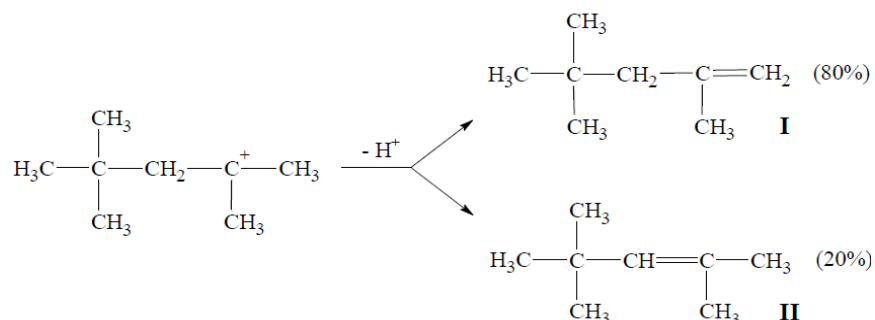


Рисунок 3 - Соотношения образования изомеров изооктена при стабилизации трет-октильного карбкатиона

Если в качестве катализатора процесса использовать фосфорную или серную кислоты, то образование олигомера происходит через промежуточные продукты, представляющие собой алкиловые эфиры данных кислот.

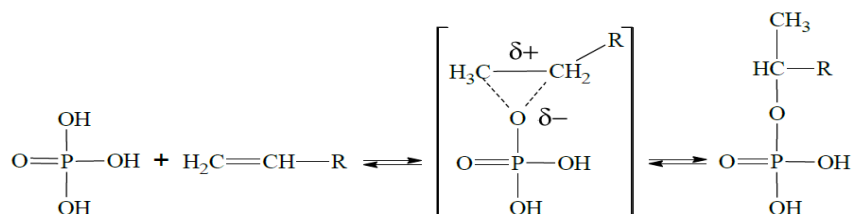


Рисунок 4 - Механизм образования алкилового эфира фосфорной кислоты

Рассмотрен механизм протекания реакции на примере изобутилена. Подробно рассмотрены катализаторы процесса, влияние структурных свойств и состава катализатора на условия протекания процесса. Приведен патентный поиск на основе выявленных из имеющихся на отечественном и зарубежном рынке патентов-аналогов представленного в работе способа очистки и выделения растворителя.

Во втором разделе подробно описаны методики приготовления катализатора, проведения исследований, выполненных в ходе работы, и эксперимента. Последняя разработана в ходе проведения научно-исследовательской работы.

Производство полиизопренового каучука осуществляется путем полимеризации в растворе изопентана. Процесс протекает в присутствии каталитического комплекса на основе триизобутилалюминия и TiCl_4 в среде растворителя (толуол). После

протекания реакции и выделения полимера проводят разделение возвратных продуктов, в том числе регенерацию растворителя.

После процесса полимеризации проводят водную дегазацию полученного полимеризата. Смесь углеводородов после дегазации разделяют на отдельные фракции. По верху ректификационной колонны выделяют углеводороды C5, кубовую часть отправляют на выделение толуола. При ректификации кубовой части, толуол выделяют дистиллятом, а кубом колонны уходят тяжелые углеводороды, в том числе димеры и тримеры изопрена. Кубовая часть колонны после выделения толуола поступает в общую смесь абсорбентов предприятия, однако содержание толуола в ней достигает 25 % масс. В связи с этим кубовый остаток ректификации возвратного толуола выбран в качестве объекта исследования и определены его физические, представленные в таблице 1:

Таблица 1 – Физические характеристики исследуемого образца

Физическая характеристика, ед. изм.	T _{всп} , °C	Плотность, г/см ³	T _{н.к.} , °C.	pH	Содержание непредельных соединений, г/100 г образца
Значение	40	0,865	110	7-8	12

В таблице 2 представлен компонентный состав исследуемого образца.

Таблица 2 – Исходный состав кубового остатка

Наименование компонента	Массовая доля, %
Толуол	19,51
Этилбензол	менее 0,01
п+м-ксилол	0,30
Другие ароматические углеводороды	7,54
Сумма углеводородов C8	0,04

Продолжение таблицы 2

Наименование компонента	Массовая доля, %
Сумма углеводородов C9	0,86
Сумма углеводородов C10	19,89
Сумма углеводородов C11 и выше	24,93
Димеры изопрена	12,82
Тримеры изопрена	14,11
Хлор-ион	0,005

Кислотная обработка

Исследуемый образец был обработан концентрированными, 70%-ти и 30%-ными растворами серной и ортофосфорной кислот в объемном соотношении 1:1. При взаимодействии с концентрированными

кислотами происходило моментальное потемнение реакционной массы за счет образования продуктов окисления.

Взаимодействие с 30%-ными растворами кислот привело к образованию двух нерастворимых фаз. При последующей декантации кислотного слоя, наблюдалось уменьшение объема углеводородной фазы. Данное изменение можно объяснить частичным образованием сложных эфиров серной и фосфорной кислот – алкилсульфатов и алкилфосфатов.

Выделение непредельных соединений методом олигомеризации

Выделение насыщенных углеводородов предлагается путем олигомеризации олефинов в присутствии катализатора с последующим отделением олигомерной фазы. В качестве катализаторов олигомеризации испытывались катализаторы, нашедшие широкое применение в промышленности – макропористый сульфокатионитный катализатор КУ-2-23-ФПП, сульфокатионит Amberlyst, ионообменная смола Tulsion, а также формованный уголь, пропитанный 10%-ным раствором серной кислоты (пункт 2.1.2) и кобальтовый катализатор, приготовленный путем пропитки носителя в 20%-ном растворе нитрата кобальта по методике, описанной в пункте 2.1.1.

Полученные результаты

Проводилась серия опытов по подбору активного катализатора процесса при одинаковых прочих условиях: загрузка сырья – 50 мл, загрузка катализатора 1 г, постоянное перемешивание в интервале температур 80-90°C.

Наилучшие результаты получены в экспериментах с формованным сульфокатионитным катализатором КУ-2-23-ФПП, ионообменной смолой Tulsion. В случае с сульфокатионитом и ионообменной смолой конечная реакционная масса после остывания приобрела более светлый оттенок.

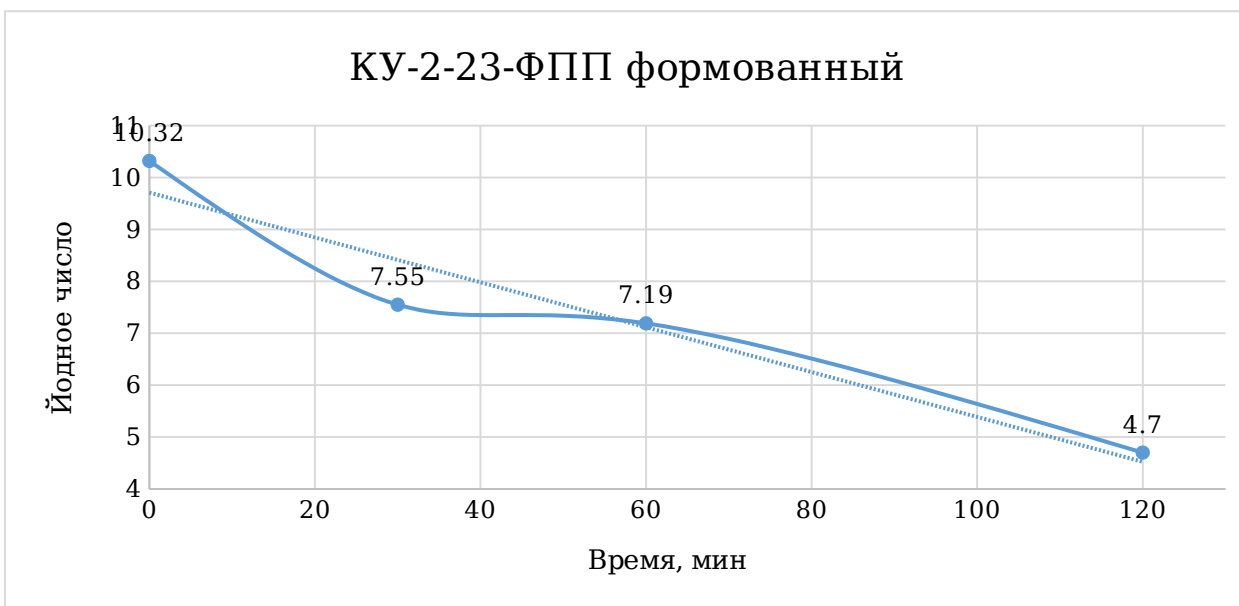


Рисунок 5 - График изменения йодного числа образца с КУ-2-23-ФПП формованный,
 $\alpha = (10,32-4,70)/10,32=0,5446$

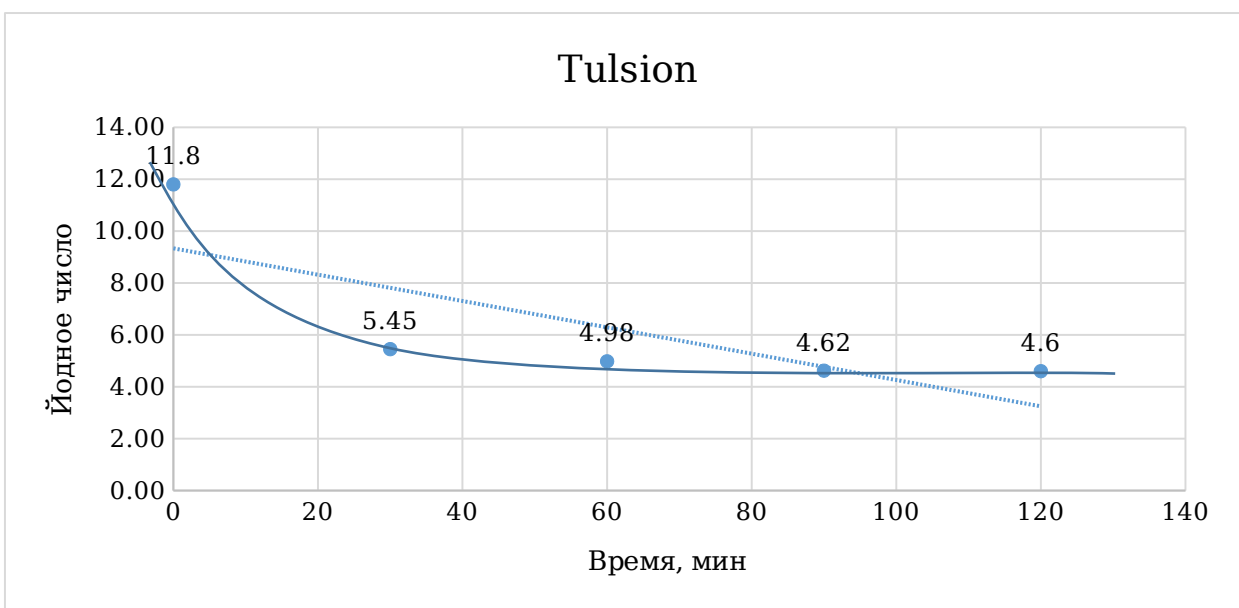


Рисунок 6 - График изменения йодного числа образца с ионообменной смолой Tulsion,
 $\alpha = (11,80-4,60)/11,80=0,6102$

В одном из экспериментов с формованным сульфокатионитным катализатором КУ-2-23ФПП процесс проводили в два этапа: на первом провели загрузку 50 мл образца и 1 г катализатора, осуществляли постоянное перемешивание с нагревом до 90°C, отобрали 3 пробы через каждые 30 минут после начала опыта. На втором этапе после

остывания реакционной массы через сутки дополнительно внести 2 г катализатора и продолжили перемешивание. Нагрев осуществляли до 75°C. Отобрали 4 дополнительные пробы. Была получена следующая зависимость, показанная на рисунке 7:

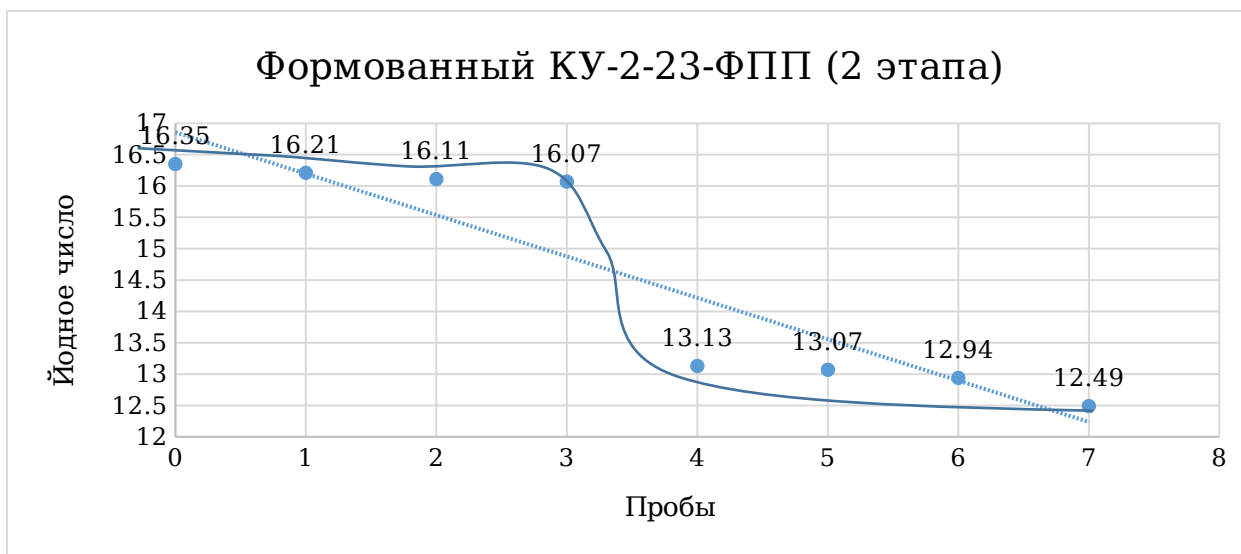


Рисунок 7 - График изменения йодного числа образца 2 с формованным КУ-2-23-ФПП в 2 этапа, $\alpha = (16,35-12,49)/16,35=0,2361$

Часть реакционной массы после остывания залили горячей водой 70°C. Смесь разделилась на три слоя: верхний (органический) – непрозрачный, светло-коричневого цвета и нижний (водный) с желтой пленкой полимера/олигомера.

После разделения органический слой пропустили через бумажный фильтр. Часть полимера/олигомера прошло через фильтр, часть осталась на нем и после высыхания на фильтре образовалась прочная глянцевая поверхность.



Рисунок 8 - Полимерная пленка, образовавшаяся на фильтре

Следующая серия опытов проводилась с разной загрузкой катализатора КУ-2-23-ФПП и с добавлением 70%-го раствора H_3PO_4 . Внесение кислоты проводили по 0,1 мл после каждого отбора пробы. В общей сложности было добавлено не более 0,5 мл раствора кислоты.

Внесение большего объема кислоты (до 0,8 мл) приводило к образованию продуктов осмоления, в результате чего реакционная масса приобретала темно-коричневый цвет.

В данной серии экспериментов получены следующие зависимости значений йодных чисел:

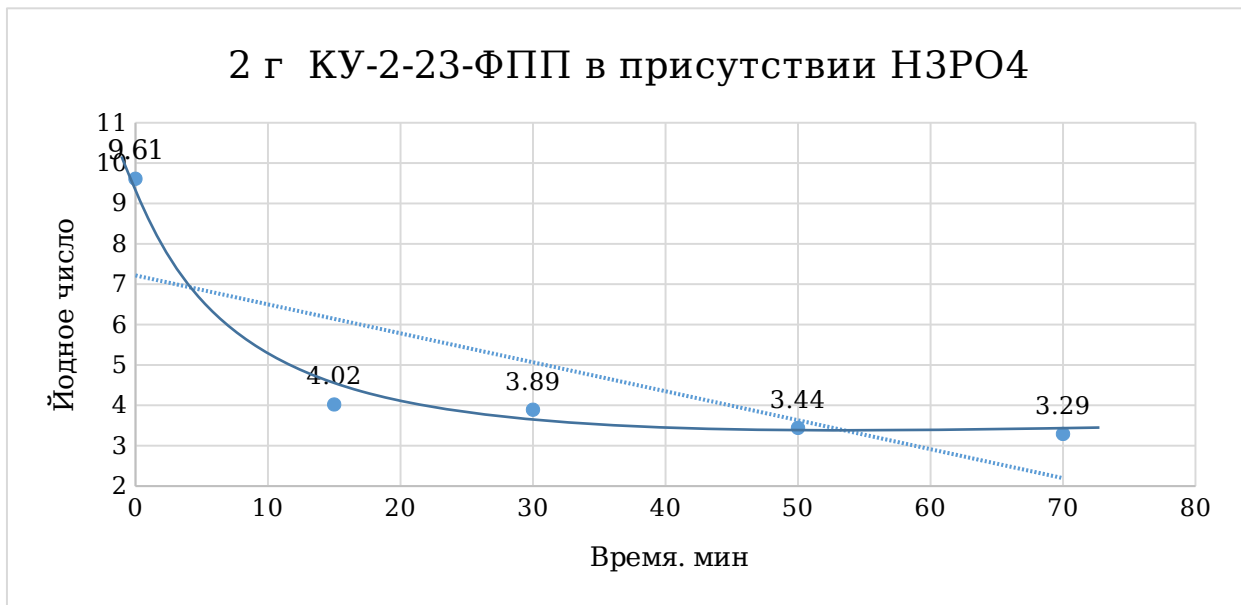


Рисунок 9 - График изменения йодного числа образца 2 с формованным КУ-2-23ФПП (2 г) с внесением 70%-го раствора НЗРО₄,
 $\alpha = (9,61 - 3,29) / 9,61 = 0,6576$

Очередная серия экспериментов была проведена с использованием ионообменной смолы Tulsion. Также, как и в серии с КУ-2-23 ФПП выявлялась зависимость изменения значений йодного числа от массы загруженного катализатора и присутствия раствора фосфорной кислоты.

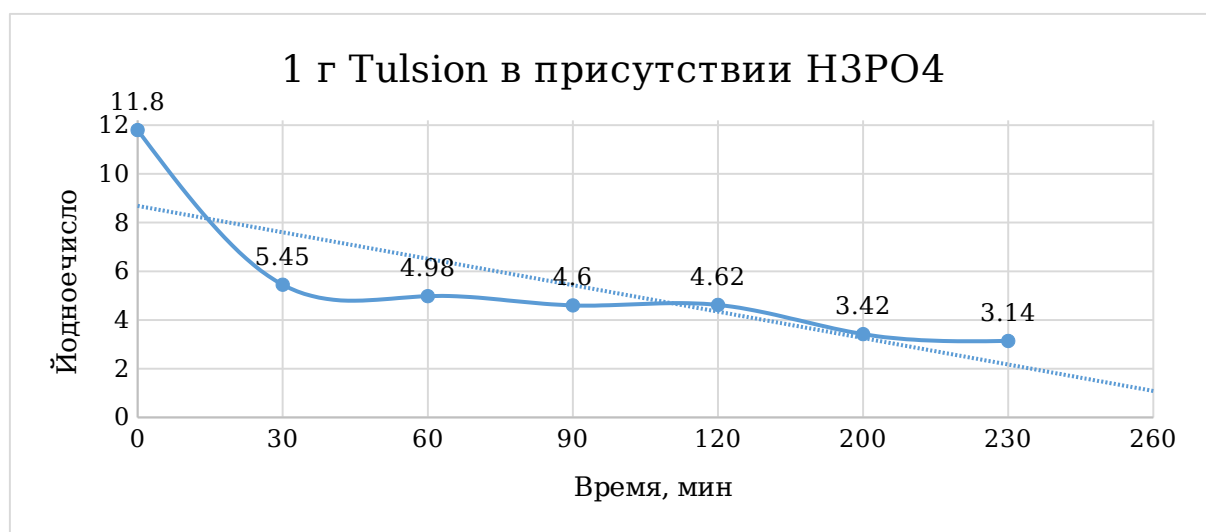


Рисунок 10 - График изменения йодного числа образца 2 с Tulsion (1 г) с внесением 70%-го раствора H_3PO_4 , $\alpha = (11,8-3,14)/11,8=0,7339$

В каждой серии проведенных опытов реакционная масса после остывания становилась более светлой. После фильтрации конечной реакционной массы на фильтре оставались маслянистые капли, которые после высыхания напоминали крошку полимера.

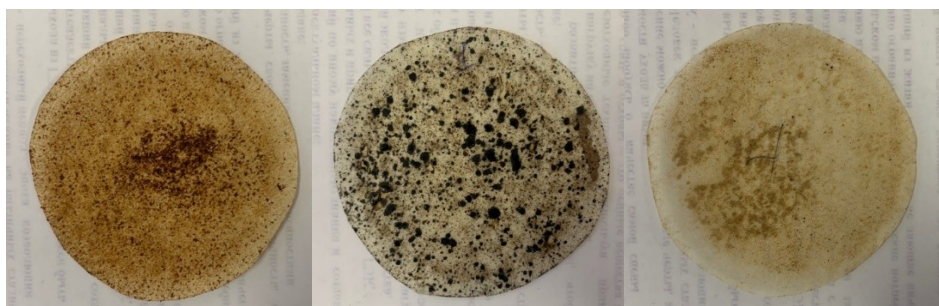


Рисунок 11 - Отфильтрованный и высушенный олигомер

В опыте с загрузкой катализатора 3 г КУ-2-23 ФПП отработанный катализатор высушили и измерили конечную массу. Привес составил 54,33 % масс. Внешне катализатор стал более темного цвета. Также после высыхания он стал более хрупким. Все это свидетельствует о забивке пор катализатора, в результате чего он теряет свои свойства.



Рисунок 12 - Внешний вид свежего (слева) и отработанного (справа) катализатора

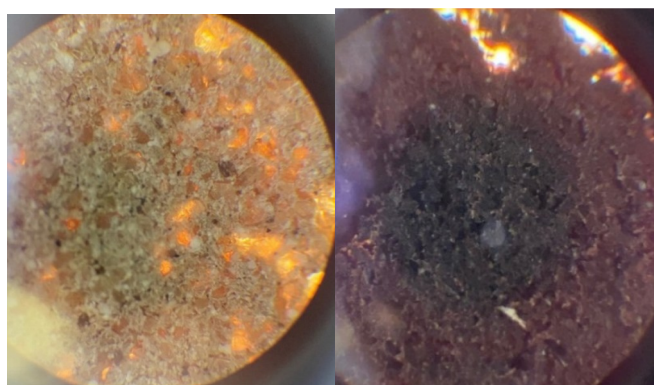


Рисунок 13 – Структура свежего (слева) и отработанного (справа) катализатора КУ-2-23 ФПП (увеличение х60)

Вывод: Скорость реакции практически не зависит от количества загружаемого катализатора. Оптимальная загрузка 2 г на 40 г сырья, что составило 5 %.

Анализ полученных продуктов

ИК-спектрометрия

Для исследования группового состава полученных продуктов проведена ИК-спектроскопия. В качестве образца сравнения получен ИК-спектр исходного образца, представленный на рисунке 14.

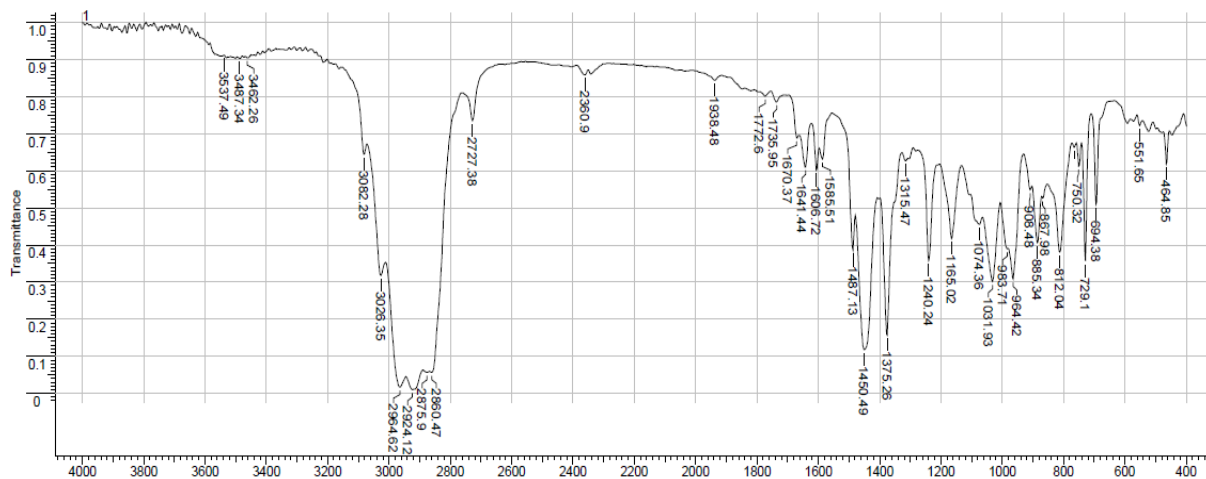


Рисунок 14 – ИК-спектр исходного образца

На рисунке 15 представлен ИК-спектр продуктов реакции с использованием катализатора КУ-2-23-ФПП и добавлением 70 %-го раствора H_3PO_4 , и на рисунке 16 продукты реакции с использованием катализатора Tulsion и добавлением 70 %-го раствора H_3PO_4 .

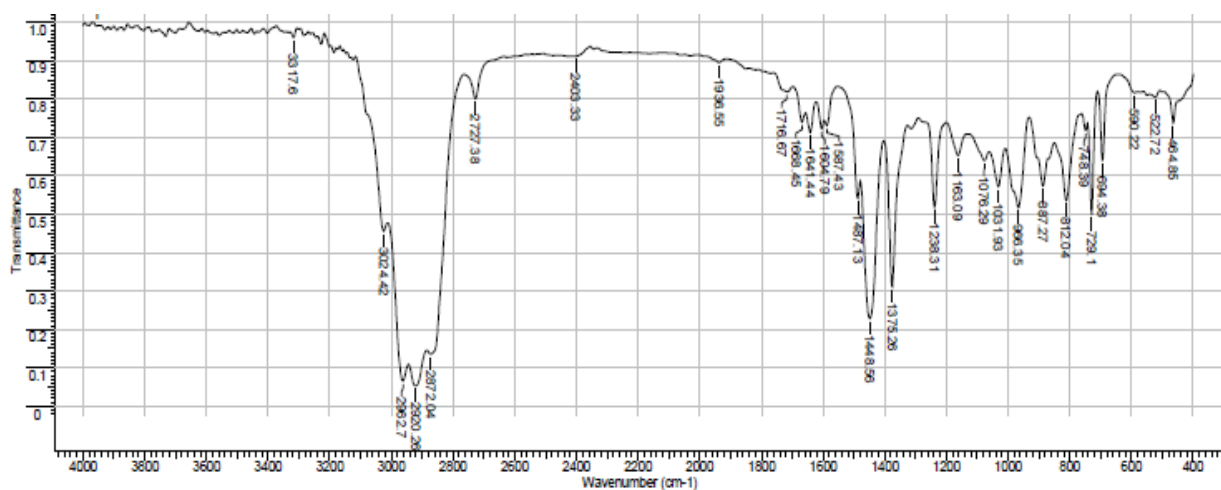


Рисунок 15 - ИК-спектр продуктов реакции с использованием катализатора КУ-2-23-ФПП и добавлением 70 %-го раствора H_3PO_4

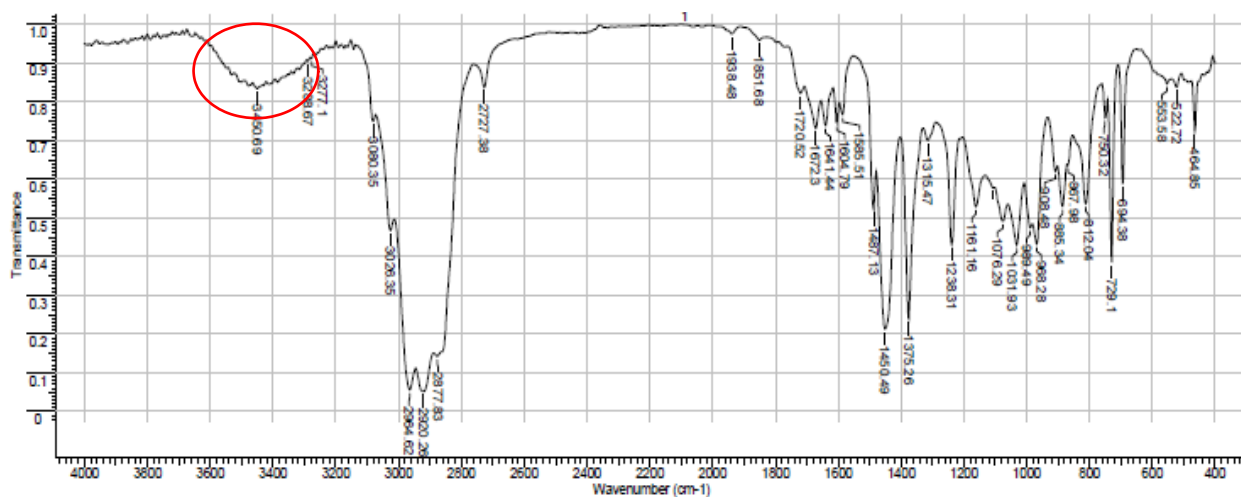


Рисунок 16 - ИК-спектр продуктов реакции с использованием катализатора Tulsion и добавлением 70 %-го раствора H_3PO_4

Все три спектра практически идентичны за исключением одного момента - на ИК-спектре продуктов реакции с использованием катализатора Tulsion и добавлением 70 %-го раствора H_3PO_4 наблюдается увеличение пика в интервале 3500 - 3400 cm^{-1} по сравнению с ИК-спектром исходного образца. Данный пик свидетельствует о наличии связанных ОН-группировок, что может означать присутствие сложных эфиров фосфорной кислоты.

Определение эфирного числа

Для того чтобы удостовериться в присутствии сложных эфиров фосфорной кислоты проведено определение функциональных чисел для исходного образца и продуктов реакции с использованием катализатора Tulsion и добавлением 70 %-го раствора H_3PO_4 . Получены следующие данные, представленные в таблице 3.

Таблица 3 – Функциональные числа

Образец	Исходный	Продукт Tulsion
К.Ч.	$\frac{0,2 \cdot 0,00561056 \cdot 1000}{0,9928} = 1,13$	$\frac{0,6 \cdot 0,00561056 \cdot 1000}{1,0068} = 3,34$
Г.Ч.	$\frac{(26,2 - 26) \cdot 0,0182 \cdot 1000}{1,0013} = 3,64$	$\frac{(26,2 - 25,4) \cdot 0,0182 \cdot 1000}{1,0126} = 14,38$
Э.Ч.	$3,64 - 1,13 = 2,51$	$14,38 - 3,34 = 11,04$

Увеличение эфирного числа продукта по сравнению с исходным образцом в 4,4 раза свидетельствует об образовании сложных эфиров фосфорной кислоты в ходе протекания процесса.

В третьем разделе подобрано необходимое промышленное оборудование для проведения процесса, разработана технологическая схема установки олигомеризации непредельных соединений и выделения растворителя и составлено описание к технологической схеме.

Предлагаемая схема состоит из следующих блоков:

- Блок олигомеризации непредельных соединений;
- Блок выделения растворителя;
- Вспомогательный конденсатный контур.

Разработан перечень сигнализаций и блокировок, необходимый для безопасной и безаварийной работы установки, определены возможные неполадки при работе и способы их устранения, а также возможные инциденты и аварийные ситуации и способы их ликвидации.

В четвертом разделе проведен предпроектный анализ, включающий в себя анализ потенциальных потребителей результатов исследований, анализ конкурентных технических решений, представленный оценочной картой сравнения с помощью которой сделан вывод о конкурентоспособности предлагаемого технического решения. Представлены SWOT-анализ, показывающий сильные и слабые стороны проекта, а также его возможности и риски, и оценка готовности проекта к коммерциализации, по которой сделан вывод что разработка имеет среднюю перспективность.

Для коммерциализации результатов научно-технического решения выбран метод торговли патентными лицензиями, по которому предполагается передача права на использование результатов научной разработки третьим лицам на лицензионной основе.

Для инициации проекта обозначены начальные цели и результаты, на которые проект будет направлен, а также определены источники финансирования на стадии исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе рассмотрена актуальная проблема очистки и выделения возвратных растворителей для промышленного производства. Проведен литературный и патентный поиск по теме исследования. Изучены данные о способах очистки и разделения отдельных фракций углеводородов. Рассмотрена теория олигомеризации, как способа очистки от непредельных углеводородов, описан механизм процесса. Предложены и испытаны разные типы катализаторов для процесса олигомеризации.

Рассмотрен состав многокомпонентных органических абсорбентов и тяжелых остатков производства полиизопрена предприятия ООО «Тольяттикаучук». Выбраны методы очистки и выделения отдельных углеводородных фракций из многокомпонентной органической смеси. В качестве метода выделения непредельных соединений предложена олигомеризация в присутствии катионитных катализаторов и фосфорной кислоты.

Проведены различные серии экспериментов по подбору катализатора, определению его оптимальной загрузки, определению температуры протекания процесса. Исследованы различные ионообменные смолы (КУ-2-23-ФПП, КУ-2-8-ФПП, Амберлист, Tulsion, уголь пропитанный 10 %-ным раствором H_2SO_4) на наличие каталитических свойств в процессе олигомеризации непредельных соединений, содержащихся в кубовом остатке ректификации возвратного растворителя.

Показано что наибольшую активность и селективность проявляют ионообменные смолы КУ-2-23-ФПП и Tulsion. Отмечено, что катализатор КУ-2-23-ФПП помимо каталитических свойств проявляет дополнительно адсорбционные.

Показано, что наибольшее снижение содержания непредельных соединений происходит при добавлении раствора фосфорной кислоты, играющей роль сокатализатора процесса. Экспериментальным путем подобраны оптимальные условия процесса:

- Загрузка образца - 40 г;
- Загрузка катализатора - 5 % от массы загрузки образца;
- Температура 60-80 °С;
- Длительность процесса - от 120 мин;
- При постоянном перемешивании;
- В присутствии 70 %-го раствора H_3PO_4 в количестве до 5 %;

Разработана технологическая схема процесса, включающая в себя узел олигомеризации, с последующим выделением ароматических фракций и рафината. Последний может использоваться в качестве добавки к топливу. Разработан перечень сигнализаций и блокировок, необходимый для безопасной и безаварийной работы установки, определены возможные неполадки при работе и способы их устранения, а также возможные инциденты и аварийные ситуации и способы их ликвидации.

Проведена оценка готовности проекта к коммерциализации.

Основные результаты исследования представлены в следующих публикациях:

- Цветкова И.В., Байбакова К.Ф., Итахунов Р.Н. Модификация высокомолекулярных остатков методом прямой жидкофазной гидрогенизации с целью получения вторичных нефтепродуктов // Энергоэффективность и энергобезопасность производственных процессов (ЭЭПП-2019) : V Всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов, аспирантов (Тольятти, 12-13 ноября 2019 года) : сборник трудов / Тольятти: Изд-во ТГУ, 2019. С. 369-372.
- Цветкова И.В., Байбакова К.Ф., Итахунов Р.Н. Жидкофазная гидрогенизация высокомолекулярных нефтяных остатков // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Материалы XXXII Международной научно-технической конференции «Реактив-2019». – Уфа: Изд-во «Информреклама», 2019. С. 87-88.
- Цветкова И.В., Итахунов Р.Н. Исследование состава кубового продукта двухстадийной ректификации стабилизированного олигомеризата // «Студенческие Дни науки в ТГУ» : научно-практическая конференция (Тольятти, 13 апреля – 29 мая 2020 года) : сборник студенческих работ / отв. за вып. С.Х. Петерайтис. – Тольятти : Изд-во ТГУ, 2021. С. 260-262.
- Итахунов Р.Н., Цветкова И.В. Способ квалифицированной очистки кубовых остатков производства полиизопрена // Высшая школа: научные исследования. Материалы Межвузовский международный конгресс (г. Москва, 4 марта 2021 г.). – Москва: Издательство Инфинити, 2021. – 200 с. DOI 10.34660/INF.2021.88.76.019