

На правах рукописи

РЫСАЕВ ВИЛЬДАН УРАЛОВИЧ



**РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ, МАЛООТХОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОРОВ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИМЕРОВ И УГЛЕВОДОРОДОВ**

Специальности:

02.00.13 – «Нефтехимия»

02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа – 2004

Работа выполнена в Уфимском государственном нефтяном техническом университете.

Научный руководитель доктор технических наук,
Гильмутдинов Амир Тимерьянович.

Официальные оппоненты: доктор технических наук
Мазитова Алия Карамовна;
кандидат технических наук
Нафикова Раиля Фоатовна

Ведущая организация Закрытое акционерное общество
«Стерлитамакский нефтехимический завод».

Защита состоится «23» декабря 2004 года в 10-30 на заседании диссертационного совета Д 212.289.01 при Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу:

450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Автореферат разослан «22» ноября 2004 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Сыркин А.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Стеараты кальция, бария, кадмия, свинца, цинка (карбоксилаты двухвалентных металлов) являются эффективными термостабилизаторами полимеров, например поливинилхлорида (ПВХ), являющегося одним из наименее стабильных карбоцепных полимеров. В большинстве случаев нагревание до температуры переработки приводит к частичному термическому разложению полимера. При переработке ПВХ в 2003 г. в мире было использовано примерно 500 тыс. т термостабилизаторов. Среди вышеуказанных термостабилизаторов стеарат кальция является наиболее многотоннажным продуктом, но менее эффективным, чем другие стеараты, однако по своей доступности, нетоксичности и хорошим смазывающим свойствам превосходит их.

В промышленности стеарат кальция производят двумя методами - осаждения или синтеза в среде растворителей. Оба метода сложные, энергоемкие, экологически опасные, характеризуется образованием минерализованных сточных вод.

Актуальность исследования определяется необходимостью создания безотходной, одностадийной, ресурсосберегающей и экологически чистой технологии получения термостабилизаторов на основе стеаратов двухвалентных металлов.

В качестве пластификаторов ПВХ композиций используют жидкие хлорпарафины, с содержанием от 40 до 49% хлора. В промышленности для получения жидких хлорпарафинов используются методы хлорирования парафинов, выделяемых из нефти различными способами. Существующие способы хлорирования характеризуются сложностью технологии, недостаточной активностью катализаторов, а также ограниченной сырьевой базой. В связи с этим, в круг исследований, представляемых в качестве актуальных, входит также создание технологии получения хлорсодержащих углеводородов, ба-

зирующихся на новых подходах и методах. В частности, особое внимание уделяется изучению реакций заместительного и присоединительного хлорирования в присутствии катализаторов, одновременно являющимися стабилизаторами получаемых хлорпродуктов, и расширению сырьевой базы.

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом Министерства образования РФ «Исследование фундаментальных закономерностей синтеза многофункциональных стабилизаторов для галоидсодержащих полимеров. Поиск новых эффективных способов модификации и стабилизации полимеров» (№ рег. 2.4.01Ф. Код ГРНТИ – 31.25.17; 31.25.19).

Целью работы является разработка безотходной, ресурсосберегающей, экологически чистой технологии получения карбоксилатов двухвалентных металлов в одну стадию в твердой фазе, усовершенствование технологии получения хлорпарафинов с использованием новых эффективных катализаторов, одновременно являющихся стабилизаторами получаемого продукта.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение кинетики взаимодействия стеариновой кислоты с оксидом кальция в твердой фазе;
- исследование методов получения стеаратов двухвалентных металлов в твердой фазе в различных реакционных устройствах в одну технологическую стадию;
- исследование процесса хлорирования α -олефинов в присутствии новых эффективных катализаторов, являющихся одновременно стабилизаторами полученных хлорпарафинов.

Научная новизна

Разработаны теоретические основы безотходной, ресурсосберегающей технологии получения стеаратов кальция, бария, кадмия, цинка в твердой фазе в одну стадию с количественными выходами (99,0-99,5% масс.).

Впервые проведен синтез стеаратов кальция, бария, кадмия, цинка в твердой фазе в псевдоожигенном слое при эквимольном соотношении взаимодействующих реагентов.

Впервые синтезирован модифицированный стеарат кальция для термостабилизации поливинилхлорида. Синтез проведен в присутствии (6,7÷16)% масс. цеолита СаХ с количественным выходом. Установлено термостабилизирующее действие цеолита СаХ при переработке поливинилхлорида. Термостабильность ПВХ при температуре 170°С в различных рецептурах повышается в 1,2-1,4 раза.

Разработана новая комплексная каталитическая система для хлорирования α -олефинов фракции $C_{18} - C_{28}$, состоящей из (0,08÷0,15)% масс. *n*-нитрофенола и (2,0÷3,0)% масс. цеолита СаХ. Установлено термостабилизирующее действие катализатора. Термостабильность хлорпарафина повышается с 0,92% масс. до 0,019% масс. в пересчете на отщепленный HCl.

Практическая ценность. Разработанная технология получения стеарата кальция в твердой фазе в псевдоожигенном слое в одну стадию используется в ООО «Полихимсинтез», г. Стерлитамак. Выпущена опытно-промышленная партия стеарата кальция и модифицированного стеарата кальция в количестве по 100 кг. Опытная партия стеарата кальция на основе оксида кальция использована для выпуска 78 тонн кабельного пластика марки И-40-13А, а опытная партия модифицированного стеарата кальция использована для выпуска 12,2 т кабельного пластика марки О-40 в ЗАО «Каустик». Показатели качества пластика соответствуют ГОСТу 5960-72. Разработанная технология получения термостабилизаторов ПВХ передана для использования в ЗАО «Каустик».

В ЗАО «Каустик» принято решение о внедрении технологии получения хлорпарафинов с одновременной термостабилизацией с использованием новой каталитической системы.

Апробация работы

Результаты работы публиковались, докладывались и обсуждались на Международной научно-технической конференции «Перспективы разработки и реализации региональных программ перехода к устойчивому развитию для промышленных регионов России», г. Стерлитамак, 1999; II Международной научной конференции «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела», Уфа, 2001; Всероссийской научно-практической конференции «Промышленная экология. Проблемы и перспективы», Уфа, 2001; научно-практической конференции «Нефтепереработка и нефтехимия», Уфа, 2002; 56-й межвузовской научной студенческой конференции «Нефть и газ», Москва, 2002; II Международной научной конференции «История науки и техники – 2001», Уфа, 2002; XVI Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии», Москва, 2003; научно-практической конференции «Нефтепереработка и нефтехимия», Уфа, 2003; научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и экологической безопасности», Стерлитамак, 2004; международной конференции «Нефть. Газ», Уфа, 2004; IX международной конференции «Окружающая среда для нас и будущих поколений», Самара, 2004.

Публикации

По результатам выполненных исследований опубликовано 3 статьи, 12 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации.

Работа изложена на 107 страницах машинописного текста, включая 24 таблицы и 18 рисунков, и состоит из введения, трех глав, основных результатов и выводов, списка литературы, включающего 232 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведен аналитический обзор литературных данных по методам синтеза, свойствам и основным областям применения карбоксилатов двухвалентных металлов. Основное внимание уделено получению и применению стеаратов Ca, Ba, Cd, Zn и Pb как термостабилизаторов поливинилхлорида. Рассмотрены также некоторые вопросы синтеза и стабилизации высших хлорсодержащих углеводородов в присутствии катализаторов.

Во второй главе изложены результаты проведенных исследований и их обсуждение.

В третьей главе приведены характеристики исходных веществ, используемых в исследованиях, методиках синтезов, испытаниях и анализах полученных продуктов.

Разработка технологии получения стеаратов Ca, Ba, Cd, Zn в одну стадию в твердой фазе

В научно-технической литературе практически отсутствуют сведения о возможности синтеза карбоксилатов двухвалентных металлов в одну стадию в твердой фазе с получением товарного продукта.

В известных методах синтез карбоксилатов двухвалентных металлов проводят непосредственным взаимодействием оксидов, гидроксидов металлов и стеариновой кислоты. При этом используют растворители, добавки воды и катализатора (пентаэритрит) или синтез проводят в расплаве при высокой температуре (200-240°C). При проведении синтеза в присутствии добавок воды появляется стадия сушки, а использование высоких температур приводит к получению некачественного продукта в виде комков. В дальнейшем продукт применяется только как сиккатив и ускоритель окислительной полимеризации.

Для разработки технологии синтеза карбоксилатов двухвалентных металлов в качестве модельных исходных реагентов использовали стеариновую кислоту (St_k) и оксид кальция.

Кинетические исследования взаимодействия стеариновой кислоты с оксидом кальция в псевдооживленном слое

Первоначально пробные синтезы проведены с обычным лабораторным смесителем с числом оборотов перемешивающего устройства 50-100 об/мин. После начала синтеза через 15-20 мин наблюдалось пастообразование и комкование реакционной массы, перемешивание затруднялось, синтез прекращался. Было предположено, что если в синтезе использовать порошкообразные исходные реагенты и реакцию перевести в псевдооживленный слой, то пастообразование может прекратиться. Для этого была разработана специальная конструкция реактора. Кинетические исследования проводили в реакторе, представляющем собой цилиндрический аппарат с прозрачным корпусом, снабженный двумя лопастными смесителями, расположенными соосно на валу. Расстояние между смесителями можно регулировать. Частота вращения перемешивающего устройства от 50 до 2000 об/мин. Лопастные смесители закручены таким образом, что нижний смеситель направляет реакционную массу вверх, а верхний смеситель направляет вниз. Этим достигается проведение реакции в пространстве между двумя смесителями во взвешенном состоянии.

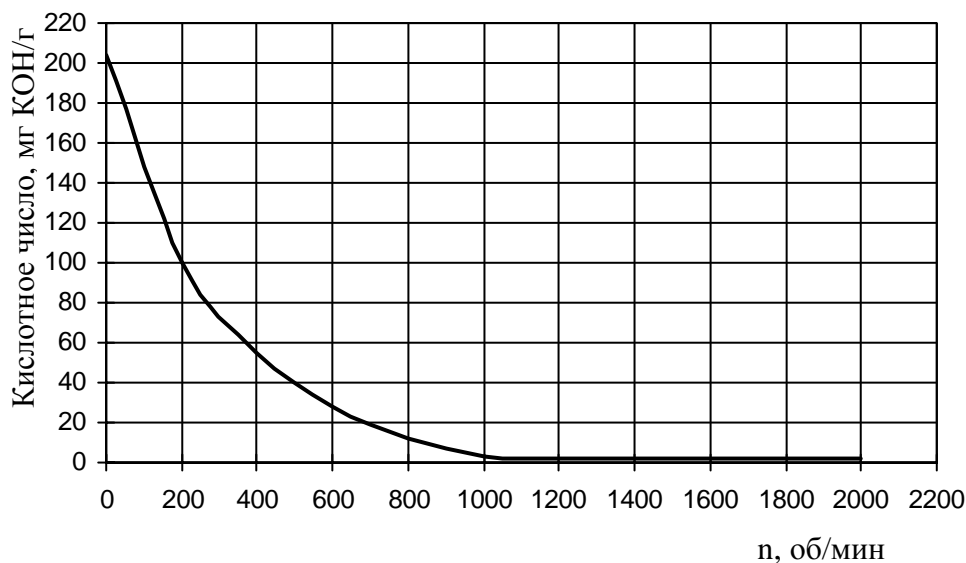
Исследования проводили при различных мольных соотношениях оксида кальция и стеариновой кислоты, при частоте вращения перемешивающего устройства от 50 об/мин до 2000 об/мин, в температурном интервале (297÷337) К.

О ходе реакции судили по изменению кислотного числа реакционной массы.

Были исследованы влияние интенсивности перемешивания, температуры, соотношения (стеариновая кислота : СаО) на кислотное число реакцион-

ной массы. Выходным параметром было остаточное кислотное число реакционной массы, на основании которого подсчитаны удельные скорости превращения CaO в единицу времени.

Для определения области протекания реакции исследовано влияние интенсивности перемешивания реакционной массы на кислотное число при продолжительности синтеза 10 мин. На рисунке 1 приведена зависимость кислотного числа от интенсивности перемешивания.



Условия опытов: температура – 297 К, время реакции – 10 мин,
мольное соотношение $St_k : CaO = 2:1$

Рисунок 1 – Зависимость кислотного числа реакционной массы (K, r) от интенсивности перемешивания (n)

Из рисунка 1 видно, что при увеличении интенсивности перемешивания резко снижается кислотное число, и при $n=1200$ об/мин практически полностью кислота нейтрализуется с образованием стеарата кальция. Полное превращение стеариновой кислоты указывает на смещение равновесия реакции в сторону продуктов синтеза.

Удельная скорость превращения CaO непрерывно увеличивается и достигает максимума $9 \text{ (гCaO)/(г}_{PM} \cdot \text{м)} \cdot 10^{-3}$.

На рисунке 2 приведена зависимость, позволяющая утверждать, что при малых оборотах перемешивающего устройства удельная скорость и скорость перемешивания связаны линейной зависимостью с тангенсом угла, равным

единице, дальнейшее увеличение числа оборотов приводит к уменьшению тангенса угла наклона (меньше единицы). Все это указывает на диффузионное осложнение протекающих реакций.

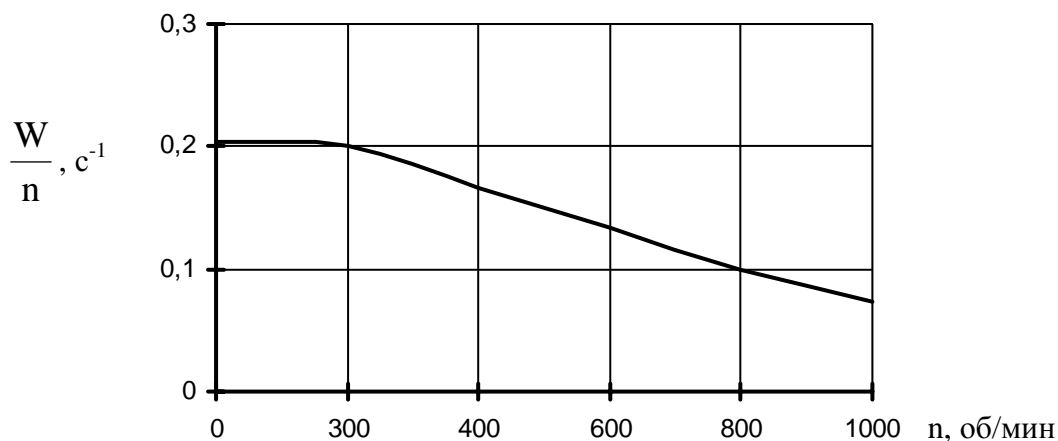
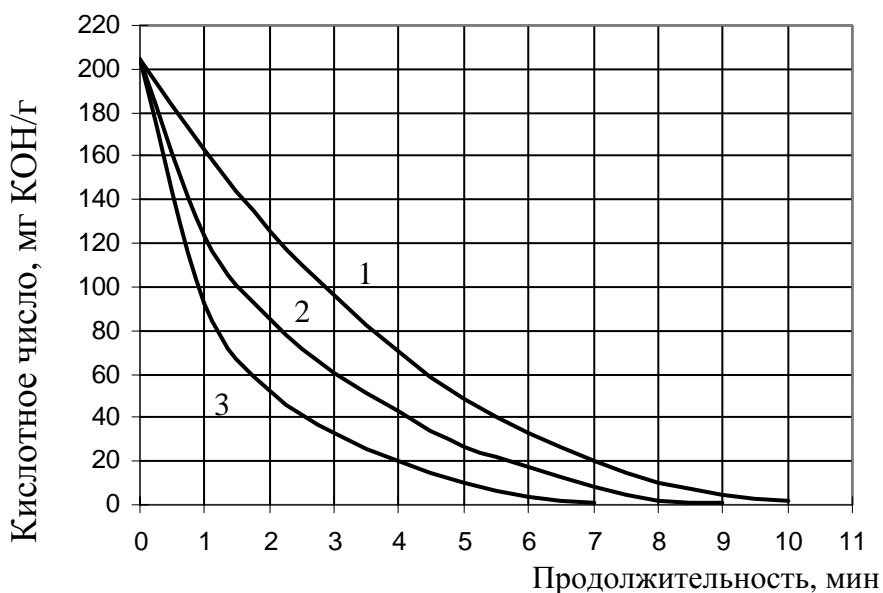


Рисунок 2 – Корреляционная зависимость удельной скорости реакции от числа оборотов мешалки (n)

На рисунке 3 приведены кинетические закономерности процесса в области температур 297-337 К.



1 – 297 К; 2 – 317 К; 3 – 337 К

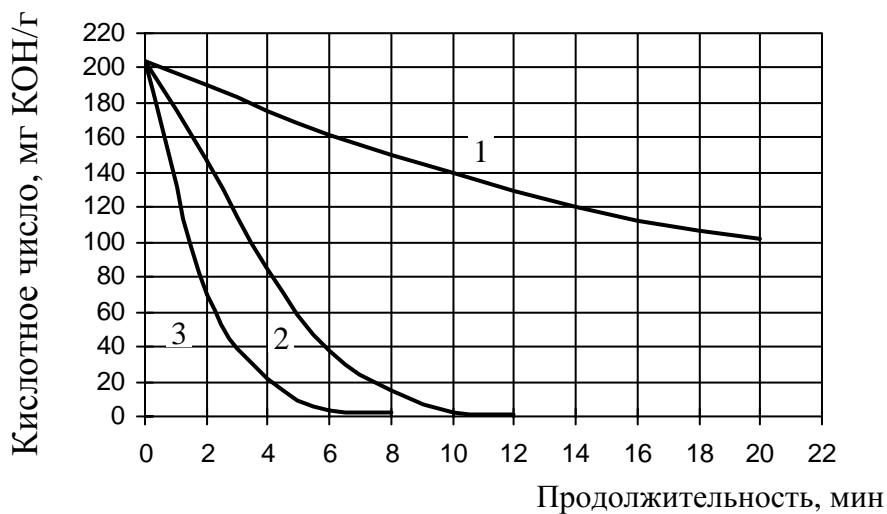
Условия опытов: мольное соотношение стеариновая кислота : СаО = 2:1, число оборотов мешалки 1100 об/мин

Рисунок 3 – Изменение кислотного числа реакционной массы от времени реакции при различных температурах

Из рисунка 3 видно, что кислотное число реакционной массы снижается от продолжительности опыта, причем, чем выше температура, тем интенсивнее протекает реакция нейтрализации. На первых периодах синтеза удельная скорость особенно сильно увеличивается при повышенных температурах. Основная реакция протекает в течение 3-5 мин. Общая продолжительность реакции при 337 К – 7 мин, при которой происходит полное превращение реагентов в продукты синтеза. Удельная скорость, $(\text{гCaO})/(\text{г}_{\text{р.м.}} \cdot \text{м}) \cdot 10^{-3}$, при продолжительности опыта 1 мин линейно возрастает от температуры и описывается уравнением вида

$$W = 0,6 \cdot 10^{-2} \cdot T, (\text{г CaO})/(\text{г}_{\text{р.м.}} \cdot \text{мин}). \quad (1)$$

На рисунке 4 показано влияние мольного соотношения реагентов на параметры процесса.



1 – 2:0,5; 2 – 2:1; 3 – 2:2

Условия опытов: Температура 297 К, число оборотов мешалки $n = 1000$ об/мин

Рисунок 4 – Изменение кислотного числа реакционной массы при различных мольных соотношениях реагентов

Из рисунка 4 видно, что с увеличением концентрации стеариновой кислоты в реакционной массе кислотное число возрастает, а при мольном соотношении 2:2 полное превращение стеариновой кислоты заканчивается через

8 мин интенсивного перемешивания реакционной массы. Снижение удельной скорости превращения CaO за 1 мин интенсивного перемешивания объясняется увеличением скорости диффузии CaO в реакционной массе и уменьшением его количества в реакторе.

Таким образом, результаты исследования показывают, что взаимодействие стеариновой кислоты с CaO можно осуществить в течение 8-10 мин интенсивного перемешивания. Причем реакция протекает до полного превращения реагентов и ее можно рассматривать как необратимую. Путем интенсификации процесса не удастся снять диффузионное торможение реагентов, поэтому лимитирующей стадией является диффузия, и математическое описание такого процесса необходимо осуществлять с учетом молекулярной диффузии и вязкости реакционной массы.

Кинетика взаимодействия стеариновой кислоты с порошкообразным оксидом кальция

Для быстрых реакций скорость процесса лимитируется процессами транспорта молекул: предельно возможную скорость быстрой реакции можно рассчитывать как возможную скорость транспорта.

Поскольку в расплавах, в двухфазных гетерогенных системах транспорт реагирующих молекул осуществляется посредством диффузии, то на основе закона Фика, используя уравнение Стока-Эйнштейна, учитывая механизм диффузии в жидкости и расплавах, рассчитав деформацию химической связи при образовании активированного комплекса и вязкость реакционной массы, были рассчитаны скорости транспорта реагентов при различных температурах по формуле:

$$k_{\max}^T = \frac{8RT}{3000 \cdot \eta^T} \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}},$$

где η_T – вязкость реакционной массы, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Расчеты показывают, что $k_{\max}^{297} = 2,30 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$, $k_{\max}^{317} = 2,56 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$,

$$k_{\max}^{337} = 3,00 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}.$$

Соответственно, $k^{297} = 9,9 \text{ с}^{-1}$, $k^{313} = 11,2 \text{ с}^{-1}$, $k^{343} = 13,4 \text{ с}^{-1}$.

При эквимольном соотношении $\text{St}_k:\text{CaO}$, интенсивности перемешивания 1100 об/мин и продолжительности опыта 1 мин рассчитаны удельные скорости превращения CaO при температурах 297К, 317К, 337К:

$$W^{297} = 3 \text{ с}^{-1}, W^{313} = 6,1 \text{ с}^{-1}, W^{343} = 8,3 \text{ с}^{-1}.$$

На рисунке 5 приведены изменения константы скорости превращения CaO, рассчитанные по разработанной методике и удельная скорость реакции на основе экспериментальных данных.

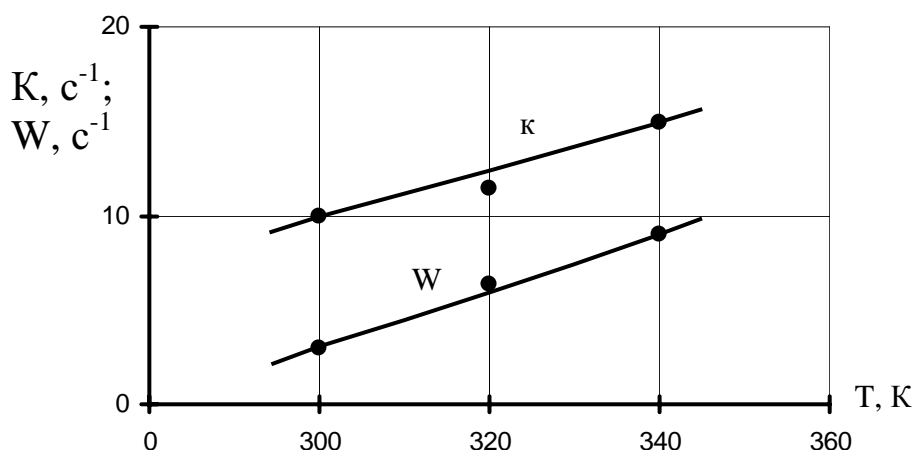


Рисунок 5 – Зависимость константы скорости (k) и удельной скорости превращения CaO (W) от температуры опыта (Т)

Из рисунка 5 видно, что константа скорости на один порядок больше удельной скорости превращения CaO, вычисленная на основе экспериментальных данных. Полученные результаты подтверждают диффузионную область протекания реакции. Активацию молекул в условиях реакции обеспечивает тепловой эффект реакции ($\approx 57 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $E_{\text{акт}} = 16,9 \text{ Дж/моль}^{-1}$).

Увеличение W от температуры связано с повышением коэффициента молекулярной диффузии реагентов друг к другу, и как следствие, уменьшением вязкости реакционной массы.

Синтез карбоксилатов двухвалентных металлов в твердой фазе в одну стадию в псевдооживленном слое

В результате кинетических исследований были выявлены оптимальные условия синтеза стеарата кальция в твердой фазе: температура 25°C, эквивалентное соотношение St_k и CaO, частота вращения перемешивающего устройства 1200 об/мин и псевдооживленный слой.

В этих условиях были синтезированы опытные образцы стеарата кальция. Результаты анализа усредненной пробы стеарата кальция в соответствии с требованиями ТУ 6-22-05800165-722-93 представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Показатели качества стеарата кальция.

Наименование показателя	Опытный образец стеарата кальция	Нормы ТУ 6-22-05800165-722-93	
		Высший сорт	Первый сорт
Внешний вид	Однородный порошок белого цвета без примесей	Однородный порошок белого цвета	Однородный порошок желтоватого цвета
Массовая доля Ca^{2+} , %	6,4	6,0-6,8	5,8-6,8
Кислотное число мгКОН/г, не более	2,0	2,0	2,5
Массовая доля влаги, % не более	2,8	3,0	3,0
Удельная электропроводимость водной вытяжки, см/м при 25°C	0,05	0,05	0,06

Результаты анализа показывают полное соответствие качества полученного продукта требованиям ТУ.

Опытный образец стеарата кальция был испытан в качестве термостабилизатора в рецептуре пленки марки "ОН" в НТЦ ЗАО «Каустик».

Результаты испытаний показывают, что стеарат кальция, полученный по предлагаемому методу по качеству не уступает промышленному стеарату кальция.

В аналогичных условиях были синтезированы стеараты бария, кадмия, цинка.

Синтезированные таким образом карбоксилаты двухвалентных металлов по всем показателям отвечают требованиям ТУ и ГОСТов:

Стеарат кальция – ТУ 609-17-317-96, стеарат бария – ТУ 609-17-316-96, стеарат кадмия – ТУ 609-3957-75, стеарат цинка – ТУ 609-17-316-96.

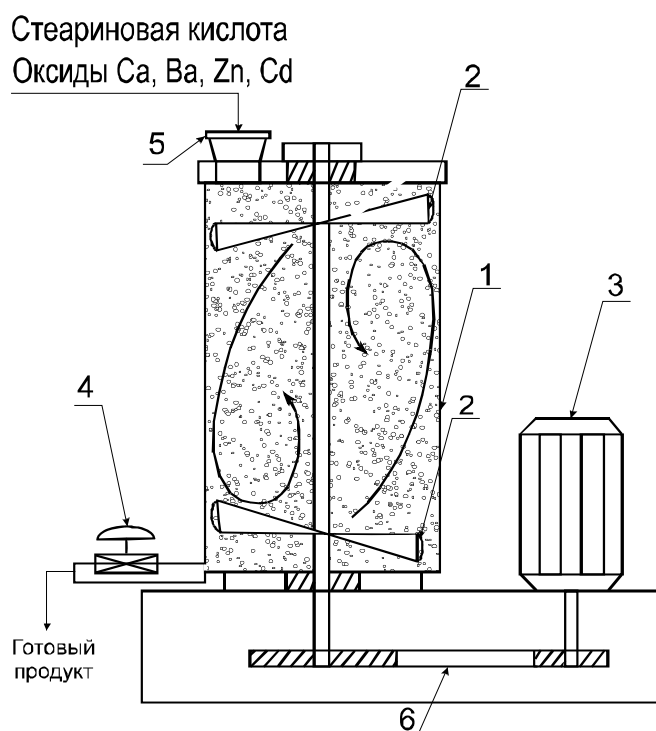
Образцы карбоксилатов двухвалентных металлов, полученные при найденных режимах прошли успешные лабораторные испытания в НТЦ ЗАО «Каустик» в качестве термостабилизаторов в рецептурах поливинилхлоридных композиций. Испытания показали, что термостабилизирующее действие опытных образцов не уступает действию промышленных термостабилизаторов.

Технология синтеза стеаратов Ca, Ba, Cd, Zn в твердой фазе в псевдооживленном слое реагентов

Выявленные закономерности синтеза карбоксилатов двухвалентных металлов взаимодействием порошкообразных стеариновой кислоты и оксидов металлов (Ca, Ba, Cd, Zn) в псевдооживленном слое позволили разработать безотходную ресурсосберегающую технологию получения стеаратов двухвалентных металлов. Впервые предложенный процесс отличается от известных малой энергоемкостью. Норма расхода электроэнергии на 1 тонну

готового продукта составляет 10 кВт. Для проведения процесса разработан специальный реактор (рисунок 6).

Реактор представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, снабженный двумя четырехлопастными мешалками. Нижняя мешалка поднимает реакцию массу вверх; верхняя мешалка направляет реакцию массу вниз. Между мешалками создается давление, тем самым усиливается трение между частицами и перемешивание происходит более интенсивно. Реактор снабжен патрубками для дозирования стеариновой кислоты и оксида кальция, а в нижней имеется патрубок для выгрузки продуктов реакции. Выгрузка осуществляется через шаровой кран.



- 1 – корпус; 2 – лопастные смесители; 3 – двигатель; 4 – шаровой кран;
5 - загрузочный люк; 6 – привод вала реактора.

Рисунок 6 – Схема реактора

Загрузка стеариновой кислоты и оксида кальция в бункеры-питатели марки VI-06 осуществляется вручную. После загрузки реактора включается перемешивающее устройство. Температура в реакторе контролируется термомпарой и регистрирующим прибором. В ходе процесса температура реакци-

онной массы повышается с 25°C до 35°C за счет тепла реакции и трения между частицами реагентов.

Кислотное число реакционной массы контролируется через 10 мин. При достижении кислотного числа не более 2 мг КОН/г синтез прекращают. Время реакции составляет около 30 мин. Производительность реактора – 250 кг/ч.

После окончания процесса стеарат кальция выгружают через шаровой кран. Технология испытана на ООО «Полихимсинтез», г. Стерлитамак. Выпущена опытная партия.

Разработка технологии получения модифицированного стеарата кальция

При непосредственном взаимодействии порошкообразных стеариновой кислоты и гидроксида кальция выделяется реакционная вода в количестве 5,6%, что превышает норму по ТУ 6-22-05800165722-96 на 2,6% (масс.) в готовом продукте. В связи с этим возникает необходимость сушки полученного продукта, т.е. появляется еще одна стадия в технологии. Сушка стеарата кальция проводится под вакуумом и является трудоемкой и энергоемкой стадией производства. Чтобы исключить стадию сушки стеарата кальция, необходимо было провести синтез в присутствии водопоглощающих веществ. Такими веществами оказались молекулярные сита. В дальнейшем синтезы стеарата кальция проводили в присутствии цеолита СаХ. Реакционная вода адсорбируется цеолитом, чем достигается двойной эффект: отпадает необходимость сушки стеарата кальция и сокращается время реакции за счет смещения равновесия реакции в сторону образования продуктов реакции вследствие уменьшения концентрации воды в зоне реакции. Исследования показали, что адсорбционная вода не дегидратируется до 250°C.

Кроме того, нами изучена возможность использования цеолитов в качестве термостабилизаторов ПВХ. Исследования показали, что цеолиты не ус-

тупают серийным термостабилизаторам. Отсутствие смазывающих свойств цеолитов при экструзии и вальцевании не позволяет использовать их в качестве термостабилизаторов ПВХ в промышленности.

Синтез стеарата кальция в твердой фазе в присутствии цеолита СаХ проводили в лабораторной шаровой мельнице типа 62-МЛ с полезным объемом 1 л при скорости вращения барабана 112 об/мин. Время синтеза составляет 35 мин.

Получено 4 образца стеарата кальция с количественными выходами.

Полученные образцы испытаны в рецептуре пленки ПВХ для парников и теплиц, кабельных пластикатов. Результаты испытаний показывают возможность использования модифицированного стеарата кальция в композициях ПВХ. Результаты работы переданы для использования на ЗАО «Каустик», г. Стерлитамак.

Разработка технологии получения стабильных хлорпарафинов из α -олефинов

В последнее время линейные α -олефины фракции C_{18} - C_{28} (отход производства теломеров пропилена) начали использовать для производства хлорпарафинов как дешевое сырье. В разделе рассмотрены некоторые аспекты синтеза и стабилизации хлорпарафинов, полученных на основе линейных α -олефинов.

При хлорировании органических соединений используется множество конструкций реакторов. Обычно для синтеза высокохлорированных углеводородов в промышленности используют реакторы с мешалкой и реакторы колонного типа. Для определения эффективности работы реакторов было проведено хлорирование в реакторе, представляющем собой круглодонную колбу, снабженную пропеллерной мешалкой, и в цилиндрическом реакторе с соотношением высота:диаметр = 8:1. Исследования показали, что использование цилиндрического реактора (хлоратор колонного типа) позволяет ин-

тенсифицировать процесс в 1,5 раза. Поэтому дальнейшие опыты проводили в цилиндрическом реакторе с соотношением высота : диаметр = 8:1.

При подборе каталитической системы хлорирования α -олефинов учитывалось, что α -олефины имеют два типа связи: ненасыщенную и связь C–H.

Результаты исследований каталитической активности некоторых веществ при хлорировании α -олефинов представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Хлорирование α -олефинов в присутствии различных катализаторов

Катализатор и его количество, % (масс.)	Объемная скорость подачи хлора, мин ⁻¹	Температура реакции, °С	Конверсия хлора, % (масс.)	Содержание хлора в хлорпарафине, % (масс.)
1 Перекись бензоила-0,2	15,6	90	99,7	43,2
2 Азодиизобутиронитрил-0,3	15,8	110	99,9	43,1
3 Цеолит типа СаХ-1	17,9	70	100,0	43,0
4 Цеолит типа СаХ-3,0	19,9	70	100,0	43,2
5 Цеолит типа СаХ-5,0	20,0	70	99,8	43,2
6 N,N''-диметилформаид –1,2	6,1	40	80,1	43,1
7 <i>n</i> -нитрофенол-0,15	8,2	40	80,1	43,0
8 <i>n</i> -нитрофенол-0,08 цеолит СаХ-3,0	23,7	70	99,9	43,0

Катализаторы радикально-цепного хлорирования (перекись бензоила, азодиизобутиронитрил) и ионно-каталитического хлорирования (N,N''-диметилформаид, *n*-нитрофенол) при использовании по отдельности в синтезе хлорпарафинов не проявляют достаточной активности.

Эффективным катализатором является цеолит марки СаХ. Катализатор использовали в пылевидном состоянии (остаток на сите №005 не более 0,1%), т.е. катализатор в первом приближении можно считать гомогенным, и полученный хлорпарафин можно использовать при переработке ПВХ без фильтрации. Комплексный катализатор *n*-нитрофенол – (0,08÷0,15)% масс. и цеолит СаХ – 3,0% масс. позволяет проводить процесс достаточно интенсивно и рекомендован для промышленных испытаний в производстве хлорпарафинов из α -олефинов.

Подбор стабилизаторов хлорпарафинов, полученных хлорированием α -олефинов

Промышленные хлорорганические соединения при их производстве, хранении и переработке способны разлагаться под действием тепла, света, кислорода воздуха, влаги, следов кислот и солей металлов, а также при контакте с большинством металлов. При этом образуются нежелательные соединения, такие как хлор, хлористый водород, фосген и органические кислоты. Поэтому возникает необходимость стабилизации хлорпарафинов.

При разработке стабилизирующих композиций в качестве компонентов использовались доступные вещества, выпускаемые промышленностью в достаточном количестве: глицерин, эпихлоргидрин, полиэтиленполиамины (ПЭПА) и имидозолины – продукты конденсации α -разветвленных монокарбоновых кислот с ПЭПА.

Выяснено, что значительно повышается стабилизирующий эффект при использовании полиглицеринов в качестве стабилизатора. Полиглицерины представляют собой многоатомные полиспирты, образующиеся, как отход, при производстве глицерина на ЗАО «Каустик». Было обнаружено, что при использовании полиглицеринов повышается влажность и кислотность хлорпарафинов, что, видимо, связано с замещением гидроксильных групп на HCl.

В дальнейшем были испытаны аминоксодержащие соединения, производимые на ЗАО «Каустик». Высокоэффективными стабилизаторами проявили себя имидозолины, получаемые на основе α -разветвленных монокарбоновых кислот и полиэтиленполиаминов. Стабилизирующее действие указанных соединений усиливается наличием циклического азота, который одновременно подавляет каталитическое действие активного железа на поверхности металлов, а аминная группа является акцептором хлористого водорода.

Из известных стабилизаторов ПВХ были испытаны такие термостабилизаторы, как стеарат кальция, бария, кадмия и сульфат свинца основной. Все эти стабилизаторы проявляют достаточную активность.

Дальнейшие исследования показали, что эффективным стабилизатором хлорпарафинов является тонко диспергированный цеолит марки СаХ (остаток на сите №005 не более 0,1%). Выбор цеолита обоснован появлением влажности и кислотности при применении некоторых стабилизаторов. В этом случае цеолит работает как акцептор хлористого водорода и сильное водопоглощающее вещество.

Выбран оптимальный состав комплексного стабилизатора на основе органических соединений, производимых на ЗАО «Каустик». Комплексный стабилизатор, содержащий 0,1% (масс.) полиглицерина, 0,1% (масс.) имидозолина, 0,2% (масс.) стеарата кальция и 0,1% (масс.) цеолита позволяет получить стабилизированный хлорпарафин. Все используемые вещества являются доступными и рекомендованы для использования в технологии производства хлорпарафинов на ЗАО «Каустик».

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1 Синтезированы термостабилизаторы композиций поливинилхлорида стеараты Са, Ва, Сd, Zn с количественными выходами (99,0-99,5%) в твердой фазе, в одну стадию по безотходной, экологически чистой и ресурсосберегающей технологии взаимодействием стеариновой кислоты с оксидами Са,

Va, Cd в нормальных условиях (20-25°C, атм. давление) при низком расходе энергетических ресурсов (на производство 1 т готовой продукции расходуется 10 кВт электрической энергии).

2 Впервые проведен синтез карбоксилатов двухвалентных металлов в псевдооживленном слое взаимодействующих реагентов. Кипящий слой создается двумя лопастными смесителями в герметичном реакционном устройстве. Исследована кинетика реакции стеариновой кислоты с CaO в твердой фазе в псевдооживленном слое взаимодействующих реагентов. Установлено, что скорость реакции лимитируется диффузией реагентов. Энергия активации процесса 16,9 Дж/моль⁻¹. Определен вид кинетического уравнения.

3 Впервые синтезирован модифицированный стеарат кальция для термостабилизации поливинилхлорида. Синтез проведен в твердой фазе в одну стадию взаимодействием гидроксида кальция и стеариновой кислоты в присутствии 6,7 - 16% масс. цеолита CaX. Установлено, что цеолит CaX является дополнительным термостабилизатором ПВХ композиций.

4 Полученные партии стеарата кальция по разработанной технологии использованы в промышленных условиях для выпуска опытных партий кабельных пластикатов марок О-40 (12,2 т) и И-40-13А (78 т), показатели качества соответствуют ГОСТ 5960-72.

5 Разработана новая комплексная каталитическая система для хлорирования α -олефинов фракции C₁₈ – C₂₈, состоящей из (0,08-0,15)% *n*-нитрофенола и (2,0÷3,0)% масс. цеолита CaX. Использование катализатора позволяет увеличить конверсию хлора до 99,9% масс. и сократить время реакции в 1,5 раза. Термостабильность хлорпарафина без стабилизации соответствует техническим условиям. Установлено, что цеолит CaX одновременно является катализатором заместительного хлорирования и термостабилизатором полученного хлорпарафина. Предложенная технология передана для использования на ЗАО «Каустик», г. Стерлитамак.

ОПУБЛИКОВАННЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- 1 Рысаев У.Ш., Гильмутдинов А.Т., Рысаев В.У. Безотходная технология получения стеарата кальция // Перспективы разработки и реализации региональных программ перехода к устойчивому развитию для промышленных регионов России : Тез. докл. на Междунар. науч.-техн. конф. - Стерлитамак, 1999. – С.211-212.
- 2 Рысаев У.Ш., Рысаев В.У., Гильмутдинов А.Т. Этапы развития технологии производства термостабилизаторов поливинилхлорида // Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела: Тез. докл. на II Междунар. науч. конф. - Уфа, 2001 – С. 99.
- 3 Рысаев В.У., Гильмутдинов А.Т., Рысаев У.Ш. Безотходная технология получения термостабилизаторов поливинилхлорида // Промышленная экология. Проблемы и перспективы : Материалы всерос. науч.-практ. конф. - Уфа, 2001 – С. 97.
- 4 Рысаев В.У., Гильмутдинов А.Т., Рысаев У.Ш. Синтез и испытания термостабилизаторов поливинилхлорида // Нефтепереработка и нефтехимия: Материалы науч.-практ. конф. - Уфа, 2002. – С. 162.
- 5 Рысаев В.У., Рысаев Д.У. Мало- и безотходные технологии производства термостабилизаторов полимеров // Нефть и газ-2002: Материалы 56-й межвуз. науч. студен. конф. - Москва, 2002. – С. 102.
- 6 Рысаев В.У., Гильмутдинов А.Т., Рысаев У.Ш. Развитие технологии производства термостабилизатора полимеров – стеарата кальция // История науки и техники – 2001: Материалы II Междунар. науч. конф. - Уфа, 2002. – С. 120-123.
- 7 Рысаев В.У., Гильмутдинов А.Т., Рысаев У.Ш. Новая технология синтеза термостабилизаторов ПВХ // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Тез. докл. XVI Междунар. науч.-техн. конф. - Москва, 2003. – С. 101-102.
- 8 Рысаев В.У., Гильмутдинов А.Т., Рысаев У.Ш., Скоков Г.В. Технология синтеза термостабилизатора поливинилхлорида // Нефтепереработка и нефтехимия-2003: Материалы науч.-практ. конф. - Уфа, 2003. – С.155.
- 9 Рысаев У.Ш., Расулев З.Г., Гильмутдинов А.Т., Рысаев В.У. Получение и стабилизация хлорпарафинов // Нефть. Газ-2004: Тез. докл. междунар. конф. - Уфа, 2004. – С. 182-183.
- 10 Рысаев В.У. Модифицированный стабилизатор поливинилхлорида // Нефть. Газ-2004: Тез. докл. междунар. конф. - Уфа, 2004. – С.193-194.

- 11 Рысаев В.У., Рахимкулов А.Г., Гильмутдинов А.Т., Рысаев У.Ш. Кинетика реакции синтеза стеарата кальция в твердой фазе в псевдоожиженном слое // Современные проблемы химии, химической технологии и экологической безопасности: Материалы науч.-практ. конф. - Стерлитамак, 2004. – С.49-50.
- 12 Рысаев В.У. [Минскер К.С.] Экологически чистые технологии производства карбоксилатов металлов // Окружающая среда для нас и будущих поколений: Тез. докл. на IX междунар. конф. - Самара, 2004. – С. 75-76.
- 13 Гильмутдинов А.Т., Рысаев У.Ш., Рысаев В.У. Термостабилизация хлорпарафинов, полученных из α -олефинов // Окружающая среда для нас и будущих поколений: Тез. докл. на IX междунар. конф. - Самара, 2004. – С.74-75.
- 14 Рысаев В.У., Загидуллин Р.Н., Расулев З.Г., Рысаев У.Ш., Гильмутдинов А.Т., Энерго- и ресурсосберегающие технологии получения стеаратов кальция, бария, кадмия, цинка // Башкирский химический журнал. – 2004. - Т.11 - №5. – С. 41-47.
- 15 Рысаев В.У., Загидуллин Р.Н., Расулев З.Г., Гильмутдинов А.Т., Рысаев Д.У. Усовершенствование технологии получения хлорпарафинов из α -олефинов // Башкирский химический журнал. – 2004. - Т.11 - №5. – С.71-74.

Подписано в печать 16.11.04. Бумага офсетная. Формат 60×84 1/16.
Гарнитура «Таймс». Печать трафаретная. Усл.-печ. Л. 1,5. Уч.-изд. Л. 1,3.
Тираж 90 экз. Заказ № 67.

Издательство Уфимского государственного нефтяного технического университета

Адрес издательства:

450062, г.Уфа, ул.Космонавтов, 1.

Адрес типографии:

453118, г. Стерлитамак, пр. Октября,2.