

УДК 661.723+547.362.365

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ИНГИБИТОРЫ ТЕРМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДЛЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ НА ОСНОВЕ 4-*трет*-БУТИЛПИРОКАТЕХИНА И ЕГО КОМПОЗИЦИЙ

© 2017 г. А. Ф. Гоготов

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

E-mail: alfgoga@mail.ru

Поступила в редакцию 10.01.2017 г.

трет-Бутилпирокатехин (ТБПК) был испытан в лабораторных условиях в качестве ингибитора нежелательной полимеризации при переработке жидких продуктов пиролиза и показал при этом высокую эффективность. Проведены опытно-промышленные и промышленные испытания и оценка ТБПК в качестве ингибитора в процессе термообработки стирола. Показано, что этот ингибитор работает только в композиции с другими соингибиторами. Предложена ингибирующая композиция ТБПК и диэтилдитиокарбамата меди, показавшая высокую эффективность при термообработке как пироконденсатов, так и стирола. Рассмотрены другие композиции ТБПК с одноатомными пространственно затрудненными фенолами (ПЗФ).

Ключевые слова: *трет*-бутилпирокатехин, ингибитор полимеризации, пироконденсат, производство стирола, ингибирующие композиции.

DOI: 10.7868/S0028242117050069

В работе [1] отмечалось, что наиболее распространенные ингибиторы нежелательной термополимеризации фенольного ряда представлены двумя основными группами: фенольные смеси техногенного происхождения и индивидуальные ПЗФ. Последние имеют ряд неоспоримых преимуществ, среди которых – индивидуальность соединений, существенно пониженная растворимость в воде и др. В мировой практике в качестве ингибиторов полимеризационных процессов широко применяются индивидуальные ПЗФ, из которых наибольшую известность имеют ионол (агидол-1) [2, 3], а также алкилированные двухатомные фенолы, в частности, ТБПК [4, 5]. Ионол широко используется как в нефтехимии, так и в производстве кормов и пищевых продуктов.

Из фенольных ингибиторов в России (Стерлитамакский НХЗ) производят только реагенты ряда одноатомных фенолов – ионол (агидол-1) и другие представители ряда агидолов (агидол-2, агидол-3 – основание Манниха и т.п.); двухатомные ПЗФ – импортная продукция, закупаемая в странах Зап. Европы (Италия, Франция). Как показала более чем десятилетняя практика применения основного конкурента фенолов – нитроксилированных радикалов (НР) этот класс ингибиторов при достаточно высокой эффективности в своей товарной форме неоднозначен при его использовании и весьма чувствителен как к колебаниям в компонентном составе продуктов пиролиза, так и

к температурным условиям технологической цепи. Поэтому, исходя из положительной оценки состояния технологического оборудования при использовании фенольных ингибиторов, возникла необходимость восстановления позиций именно этого класса реагентов.

ТБПК – общепринятый в мировой практике стабилизатор диеновых мономеров и стирола (в частности, бутадиена, изопрена и стирола), каучуков, пластмасс, синтетических волокон и пищевых продуктов. Рекомендуемая добавка к мономерам составляет 0.0001–0.025% [4, 6]. Как все фенольные ингибиторы, он сочетает в себе свойства ингибитора радикальных процессов и антиоксиданта, и его применение распространяется только на производство этих мономеров. Исходя из успешного опыта применения коксохимических фенолов для ингибирования нежелательной полимеризации при переработке пироконденсатов и активной роли двухатомных фенолов в повышении эффективности ингибирования, появилось предположение, что ТБПК может оказаться весьма эффективным при использовании его в пиролизном производстве. Будучи импортным реагентом, ТБПК, тем не менее, дешевле относительно импортных ингибиторов других классов.

Цель данного исследования – оценка эффективности работы наиболее известных ПЗФ в конкретных производствах, тем более, что при широ-

Таблица 1. Эффективность ингибирования полимерообразования на ПК куба К-27

| Ингибитор и расход ингибитора, мас. % | Выход смолы, мг/100 см ³ | Эффект ингибирования, % |
|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|
| Исходный | 34 | — |
| Холостой | 597 | — |
| ПКФ-0.025 ПКФ / 0.025 | 378 | 36.7 |
| ФЧ-16-0.025 | 440 | 26.3 |
| ТБПК-0.005 | 473 | 9.2 |
| ТБПК-0.010 | 409 | 21.5 |
| ТБПК-0.015 | 45 | 92.5 |
| ТБПК-0.020 | 75 | 87.5 |
| ТБПК-0.025 | 90 | 85.0 |

ПКФ – фракция двухатомных коксохимических фенолов; ФЧ-16 – смесь коксохимических фенолов (фенольные ингибиторы, выпускавшиеся в 80–90-х гг. на ОАО АНХК по ТУ).

ком использовании ТБПК в производствах различных мономеров практически нет сведений о его применении в качестве ингибитора при переработке жидких продуктов пиролиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пироконденсаты (ПК, жидкие продукты пиролиза бензина – С₄–С₅–С₆₊) отбирали с колонн К-20, К-27 установки ЭП-300 ОАО “Ангарский завод полимеров” (ОАО АЗП). Состав пироконденсатов определяли хроматомасс-спектрометрически с учетом базы данных центральной лаборатории ОАО АЗП методом ГЖХ в центральной лаборатории предприятия. Отличие пироконденсатов колонн К-20 и К-27 в том, что ПК К-20 имеют более высокое содержание диеновых соединений С₄–С₅. Их состав [7], помимо ароматических растворителей – бензола, толуола, ксилолов (до 65 мас. %), характеризуется наличием большого количества активных непредельных соединений – производных стирола (винилтолуолы), и фракции “циклопентадиен/дициклопентадиен” (ЦПД/ДЦПД) (в сумме до 17–25 мас. %).

Анализ эффективности фенольных ингибиторов полимеризации осуществляли по методу определения фактических смол (ФС) согласно ГОСТ 8489-85, соотнося полученные данные с холостым экспериментом (без добавки ингибитора).

Стирол для испытаний отбирали с колонны К-322. Термическую обработку стирола, как в холостом эксперименте, так и в присутствии ингибиторов осуществляли при 120°С в течение 0–7 ч с отбором проб через определенные промежутки времени и высаживанием этих проб в этиловый спирт (согласно ГОСТ 10003-90) с последующим отделением осадка полимера, сушкой и взвешиванием.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эффективность предлагаемого ингибитора проверена в лабораторных условиях. Результаты аналитического контроля ингибирования пироконденсатов К-27 ТБПК представлены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что ТБПК является эффективным ингибитором процессов нежелательной термополимеризации при переработке пироконденсатов с максимумом при расходе 0.015 мас. % по отношению к пироконденсату. При испытаниях на пироконденсате К-20 эффективность ТБПК несколько ниже и составляет при том же расходе ~44%, что еще раз подтверждает, что двухатомные фенолы более эффективны при переработке винилароматических соединений, нежели диеновых [7].

Кроме того, был проведен технологический расчет полимерообразования в колонне при переработке ПК [8, 9]. Скорость полимерообразования в продуктах пиролиза при использовании ингибиторов на основе нитроксильных радикалов и ТБПК описывается (с вероятностью 98%) следующими уравнениями соответственно:

$$\frac{\partial M_{\text{пф}}}{\partial \tau} = 10.0 \times e^{0.0207T_{\text{max}}}, \quad \frac{\partial M_{\text{пф}}}{\partial \tau} = 10.9 \times e^{0.012T_{\text{max}}},$$

где T_{max} – локальная максимальная температура, $M_{\text{пф}}$ – масса полимерной фазы, τ – время.

Данные по кинетике образования полимерной фазы в условиях ингибирования продуктов пиролиза и без ингибитора приведены на рис. 1.

На основании полученных лабораторных результатов были проведены опытно-промышленные [10] и промышленные испытания [11] ТБПК на производстве этилена и пропилена (ЭП-300), которые подтвердили высокую эффективность ТБПК как ингибитора нежелательного полимерообразования при переработке жидких продуктов пиролиза.

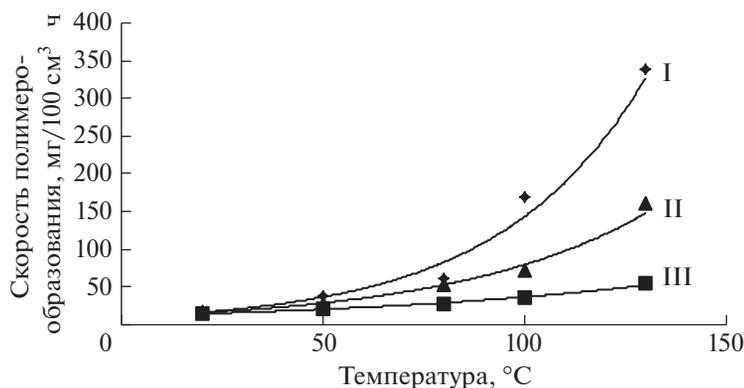


Рис. 1. Влияние ингибиторов на кинетику образования полимерной фазы: I – без ингибитора; II – ингибитор на основе НР; III – ТБПК.

Характер изменения содержания ФС в пиро-конденсате куба колонны К-27 в период промышленных испытаний следующий: при работе без ингибитора – накопление в пиро-конденсате ФС (растворимых полимеров); после начала дозирования ингибитора ТБПК для неингибированного потока ПК наблюдался некоторый индукционный период, в течение которого ингибитор дезактивировал радикальные центры уже образовавшегося полимера, после чего наблюдалось резкое снижение содержания ФС в ПК. После выхода на режим, когда содержание ФС в пиро-конденсате с исходных ~400 снизилось до ~15–20 мг/100 см³ (эффективность 95–98%), расход ингибитора был снижен примерно в 2 раза. Это позволило за 2.5 месяца испытаний снизить общий расход ингибитора с расчетных по данным лабораторных экспериментов 0.015 до 0.0071%. В абсолютных цифрах за период испытаний всего было израсходовано ≈1.3 т ТБПК вместо рассчитанных (по расходу 0.015 мас. %) 2.745 т. При этом каких-либо резких отклонений содержания ФС в ПК от уровня ≈20 мг/100 см³ не наблюдалось. Отдельные скачки содержания ФС носят статистически случайный характер и связаны с составом пиролизуемого сырья.

Проведенные испытания показали, что в отличие от коксохимических фенольных смесей, при использовании данного ингибитора содержание фенолов в сточных водах не увеличивается. Кроме того, за счет трет-бутильного заместителя ТБПК проявляет определенный моющий эффект, что может быть использовано для очистки оборудования от загрязнений.

После завершения промышленных испытаний проведено вскрытие оборудования для визуальной оценки состояния кипятивильников и колонн. Как следует из представленного снимка (рис. 2, а), трубки свободны от загрязнений на 94–96%. Загрязнения представляли собой хрупкий, легко удаляемый порошок, вязкие, липкие

загрязнения отсутствовали. Таким образом, состояние оборудования, характерное при использовании фенольных ингибиторов, подтвердилось. Напротив, при использовании ингибиторов на основе НР загрязнения носят характер именно слипающегося трудноудаляемого плотного порошка как на поверхности решетки, так и в трубках (рис. 2, б). Таким образом, показана высокая эффективность ТБПК в качестве ингибитора полимеризации при переработке продуктов пиролиза.

Практика ингибирования показывает, что для пиролизных производств наиболее приемлемым является применение индивидуальных ингибиторов, а для производств отдельных мономеров, например стирола, целесообразно применение ингибирующих композиций. Поэтому были предприняты попытки создания композиций ТБПК с другими соединениями, проявляющими ингибирующие свойства. Такая практика довольно распространена в нефтехимических производствах, однако ее применение более распространено на производстве конкретных мономеров [12–15]. В работе [16] показано, что эффективность ингибирования процессов нежелательной термopolyмеризации может быть существенно повышена при использовании в качестве соингибиторов соединений антиоксидантной природы, в частности фенолов. В работах [15, 16] в качестве соингибиторов-антиоксидантов использовались различные фенолы, такие как ионол, ТБПК. Однако ассортимент антиоксидантов не ограничивается только фенолами, высокую ингибирующую активность в окислительных процессах проявляют пространственно-затрудненные ароматические амины, различные соли диалкилдитиокарбаминовых кислот (натрия, цинка, никеля и др.), а также тиурамы [17, 18]. Нами разработана ингибирующая композиция с участием ТБПК, проявившая высокую эффективность как в пиролизном производстве, так и при дистилляции стиро-

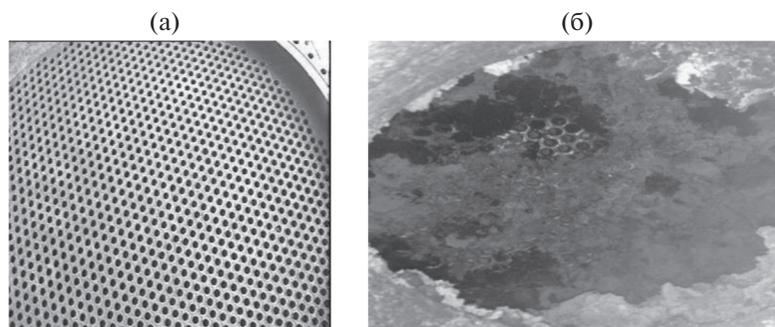


Рис. 2. Трубное пространство теплообменника Т-58(2) после промышленных испытаний фенольного ингибитора ТБПК (а) и ингибитора на основе НР (б).

ла [19, 20]. В этой ингибирующей композиции вторым соингибитором предложен диэтилдитиокарбамат меди (условно обозначим его D). Эффективность предлагаемой ингибирующей композиции D + ТБПК проверена в лабораторных условиях и иллюстрируется нижеприведенными примерами термообработки пироконденсатов производства ЭП-300 (табл. 2).

Как следует из табл. 2, диэтилдитиокарбамат меди является достаточно эффективным ингибитором, но обладает тем недостатком, что в области наибольшей эффективности (0.020–0.025% к массе ПК) он после термообработки (130°C) теряет растворимость и выпадает из раствора (примеры 2, 5). Совместное применение D и ТБПК позволяет снизить расход этого ингибитора в 2.5–5 раз без потери эффективности ингибирования (примеры 8–11).

Таким образом, применение предлагаемой ингибирующей композиции – смеси ТБПК и диэтилдитиокарбамата меди – позволяет ингибировать процесс полимерообразования при переработ-

ке жидких продуктов пиролиза при суммарном расходе 0.020–0.025 и расходе диэтилдитиокарбамата меди 0.005–0.01 мас. %.

Предлагаемая двухкомпонентная ингибирующая композиция при несколько иных соотношениях компонентов оказалась применима для ингибирования полимеризации стирола при его термообработке в течение 2–7 ч при 120°C; результаты испытаний представлены в табл. 3.

Данные табл. 3, показывают, что обсуждаемая композиция достаточно эффективна в отношении стирола. Отметим, что ТБПК для стирола является только стабилизатором и при нагревании не проявляет желаемой ингибирующей активности (табл. 3, пример 13). Примеры 12 и 13 показывают, что в отношении стирола компоненты разработанной ингибирующей композиции D и ТБПК по отдельности как ингибиторы малоэффективны. Достаточных ингибирующих свойств предлагаемая композиция не проявляет и при максимальном расходе ТБПК (0.025% к массе стирола) и граничных расходах диэтилдитиокар-

Таблица 2. Эффективность ингибирования полимерообразования пироконденсатов

| Пример | Ингибитор или композиция; расход компонентов ингибитора, мас. % | Выход смолы, мг/100 см ³ | Эффект ингибирования, % | Примечание |
|--------|---|-------------------------------------|-------------------------|------------|
| 1 | Холостой | 420 | – | – |
| 2 | D (0.025) | 33.2 | 92.1 | Осадок |
| 3 | ТБПК (0.025) | 75.6 | 85.0 | Осадка нет |
| 4 | D (0.010) | 147 | 65.0 | Осадка нет |
| 5 | D (0.020) | 53.3 | 87.3 | Осадок |
| 6 | ТБПК (0.010) | 163.8 | 61.0 | Осадка нет |
| 7 | D (0.015) | 96.6 | 77.0 | Осадок |
| 8 | D (0.010) + ТБПК (0.010) | 30.7 | 92.7 | Осадка нет |
| 9 | D (0.010) + ТБПК (0.015) | 25.2 | 94.0 | Осадка нет |
| 10 | D (0.005) + ТБПК (0.015) | 50.4 | 88.0 | Осадка нет |
| 11 | D (0.005) + ТБПК (0.020) | 40.7 | 90.3 | Осадка нет |

Таблица 3. Выход полимера при нагревании стирола (120°C) в присутствии ингибиторов

| Пример | Ингибирующая система, % к массе стирола | Мас. % полимера при времени термостатирования, ч | | | | | |
|--------|---|--|------|------|------|------|------|
| | | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 12 | D (0.005) | 11.0 | 21.7 | 33.2 | ... | ... | ... |
| 13 | ТБПК (0.025) | 18.7 | 29.4 | 54.3 | ... | ... | ... |
| 14 | D (0.025) + ТБПК (0.025) | 0.23 | 7.01 | 15.1 | 29.1 | ... | ... |
| 15 | D (0.01) + ТБПК (0.025) | 0.21 | 0.36 | 0.61 | 0.63 | 0.70 | 1.07 |
| 16 | D (0.0025) + ТБПК (0.025) | 4.21 | 19.3 | 21.5 | ... | ... | ... |
| 17 | D (0.005) + ТБПК (0.025) | 0.19 | 0.42 | 0.54 | 0.55 | 0.57 | 0.61 |
| 18 | D (0.005) + ТБПК (0.02) | 0.32 | 0.61 | 0.67 | 0.70 | 0.72 | 0.78 |
| 19 | D (0.0045) + ТБПК (0.0255) | 0.33 | 0.35 | 0.42 | 0.50 | 0.52 | 0.68 |
| 20 | D (0.006) + ТБПК (0.024) | 0.23 | 0.32 | 0.44 | 0.52 | 0.57 | 0.73 |
| 21 | D (0.007) + ТБПК (0.023) | 0.19 | 0.30 | 0.35 | 0.44 | 0.60 | 0.65 |
| 22 | D (0.0075) + ТБПК (0.0225) | 0.25 | 0.35 | 0.42 | 0.48 | 0.68 | 0.87 |

бамата меди (минимальном – 0.0025% к массе стирола (пример 16) и максимальном 0.025% к массе стирола (пример 14)).

Оптимальным соотношением компонентов предлагаемой композиции D : ТБПК ингибирования термополимеризации винилароматических соединений на примере стирола является 1 : (3.3–5.7) при суммарном расходе 0.03% к массе стирола (примеры 17, 19–22).

Таким образом, экспериментально установлено, что ингибирующая композиция, состоящая из двух антиоксидантов различной природы – ТБПК и аминосеросодержащего производного меди – проявляет достаточно высокую эффективность ингибирования полимеризации стирола [19].

Несмотря на предложения в последние годы новых ингибиторов и ингибирующих композиций термополимеризации стирола, наиболее эффективен в данном производстве диоксим-*n*-хинон (ДОХ) [21, 22]; он, однако, обладает весьма существенным недостатком – не растворяется ни в стироле, ни в этилбензоле и выпадает в осадок.

Разработка ингибирующих композиций на основе ТБПК, как следует из табл. 3, позволила предложить ингибирующие системы, не содержащие ДОХ. В развитие этого направления были испытаны также композиции ТБПК с одноатомными ПЗФ – ионолом, агидолом-2. Результаты экспериментов представлены графиками на рис. 3.

Как следует из рис. 3, композиции ТБПК с одноатомными ПЗФ проявляют высокую эффективность при суммарном расходе соингибиторов 0.075 мас. %. Выход полимера стирола составляет 1–1.5 мас. %.

Отметим, что эксперимент по ингибированию полимеризации стирола при нагревании до 120°C проводили без продувки азотом. Полученные результаты позволяют предположить, что разработанные высокоэффективные ингибирующие композиции, не содержащие ДОХ, могут быть перспективны для применения в окислительных технологиях производства стирола.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что ТБПК и разнообразные композиции на его основе показывают высокую эффективность в качестве ингибиторов термополимеризации и проявляют высокую технологичность как для пиролизных производств, так и в производстве некоторых базовых мономеров, например стирола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гозтов А.Ф., Левчук А.А., До Тьем Тай, Каницкая Л.В., Станкевич В.К. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 5. С. 383 [Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. P. 530].
2. Еришов В.В., Никифоров Г.А., Володькин А.А. Пространственно-затрудненные фенолы. М.: Химия, 1972. 351 с.

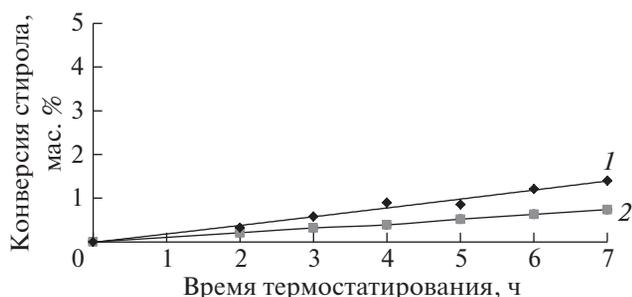


Рис. 3. Сравнительная соингибирующая активность ионола (А-1) и агидола-2 (А-2) в композициях с ТБПК. Содержание ингибиторов (% от массы стирола): 0.03 А-1 + 0.045 ТБПК 0.03 А-2 + 0.045 ТБПК.

3. *Рогинский В.А.* Фенольные антиоксиданты: реакционная способность и эффективность. М.: Наука, 1988. 247 с.
4. *Завьялов А.Н., Гольдшмидт Ю.М., Завьялова З.А., Касилова Л.В.* Древесносмоляной и другие ингибиторы цепных процессов. М.: ВНИПИЭИлеспрот, 1978. 33 с.
5. *Лазарева Е.В., Сидоров В.А.* Стабилизация мономеров. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1973. 100 с.
6. *Каракулева Г.И., Виноградова И.В., Беляев В.А. и др.* Ингибирование полимеризации диолефинов в процессах их выделения и хранения. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1974. 58 с.
7. *Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.В., Мухина Т.Н., Аврех Г.Л.* Переработка жидких продуктов пиролиза. М.: Химия, 1985. 120 с.
8. *Ульянов Б.А., Бадеников В.Я., Ликучев В.Г.* Процессы и аппараты химической технологии в примерах и задачах. Ангарск: Изд-во Ангарской государственной технической академии, 2006. 743 с.
9. *Плановский А.Н., Николаев П.И.* Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. М.: Химия, 1972. 493 с.
10. *Гоготов А.Ф., Амосов В.В., Таюрский В.А., Иванова А.В., Войтик В.С., Станкевич В.К.* // Производство и использование эластомеров. 2002. № 1. С. 3.
11. *Гоготов А.Ф., Амосов В.В., Иванова А.В., Баранов О.И., Пученин Е.В., Вавилов А.В., Станкевич В.К.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. № 3. С. 31.
12. *Лартиг-Пейру Ф.* Пат. 2154048 РФ // Б.И. 2000. № 22. С. 394.
13. *Egly Horst, Penning Ernst.* Заявка 3837955 ФРГ. 1989. / РЖХим. 1990. 9Н46П.
14. *Титова Л.Ф., Бажанов Ю.В., Горшков В.А. и др.* А.с. № 1696417 СССР // Б.И. 1991. № 45. С. 90.
15. *Борейко Н.П., Григорович Б.А., Митрофанов А.И. и др.* Пат. 2073020 РФ // Б.И. 1995. № 7. С. 135.
16. *Beranek Jan, Seifert Jan, Benes Radomir, Kantor Milan* А.с. 259635 ЧССР / РЖХим. 1989. 16Н30П.
17. *Brooks L.A.* The chemistry of thiazols and dithiocarbamats as antioxidants // Rubber Chem. Techn. 1963, V. 36. P. 887.
18. *Корневская Р.Г., Кузьмина Г.Н., Дзюбина М.А. и др.* // Нефтехимия. 1986. Т. 26. № 5. С. 685.
19. *Гоготов А.Ф., Микишев В.А., Пыхтин В.А. и др.* Пат. 2196125 РФ. // Б.И. 2003. № 1. С. 274.
20. *Гоготов А.Ф., Иванова А.В.* // ЖПХ. 2004. Т. 77. Вып. 6. С. 1024.
21. *Кирпичников П.А., Лиакумович А.Г., Победимский Д.Г., Попова Л.М.* Химия и технология мономеров для синтетических каучуков. Л.: Химия, 1981. 264 с.
22. *Павлов С.Ю.* Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука. Л.: Химия, 1987. С. 89.