УДК 66.092.147

СИНТЕЗ ХЛОРМЕТИЛНАФТАЛИНА НА ОСНОВЕ КУБОВОГО ОСТАТКА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ НА УСТАНОВКЕ ЕР-300, И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРА ПРИ ПОДГОТОВКЕ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО ЭТИЛИДЕН-НОРБОРДЕНОВОГО СОПОЛИМЕРА

♦♦♦♦♦

SYNTHESIS OF CHLOROMETHYL NAPHTHALENE FROM THE CUBIC RESIDUE FORMED IN THE EP-300 UNIT AND ITS USE AS A MODIFIER IN THE PREPARATION OF COMPOSITIONS BASED ON THREE-COMPONENT ETHYLIDENE-NORBORDENE COPOLYMER

Геюшов Шахин Захид оглы
доктор философии по техническим наукам,
преподаватель,
Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности
shahin.shg@gmail.com

Мехтиева Ляман Эльхан кызы
магистрант,
Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности
leman.mehdiyeva164@gmail.com

Мамедова Ламия Эхтибар кызы
лаборант,
Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности
memmedova_lamia@mail.ru

Аннотация. В данной статье одной из важных задач остается разработка доступных и эффективных модификаторов, которые могут улучшить как свойства, так и качество композитных материалов. Одним из ключевых направлений является синтез многофункциональных модификаторов с использованием экономически выгодного сырья, в том числе кубовых остатков. В настоящее время на установке ЕР-300, которая эксплуатируется на производственном объединении SOCAR «Азерхимия», в процессе пиролиза формируется тяжелая пиролизная смола в объеме 4-6% от общего продукта. В ходе данного исследования из этой смолы был синтезирован многофункциональный модификатор высокого качества. Полученный модификатор применяли для улучшения свойств композитных материалов на базе 3-этилиден-норборденового сополимера, и ходе исследований оценили его результативность.

Ключевые слова: установка ЭР-300, тяжелая пиролизная смола, клатраты, пикриновая кислота, β-хлорметилнафталин, 3-этилиден-норборденовый сополимер, модификатор, композиционные материалы, пластификация, вулканизация.

Goyushov Shahin Zahid oglu
PhD in Technical Sciences,
Teacher,
Azerbaijan State Oil and Industry University
shahin.shg@gmail.com

Mehdiyeva Laman Elkhan qizi
Master Student,
Azerbaijan State Oil and Industry University
leman.mehdiyeva164@gmail.com

Mammadova Lamiya Ehtibar qizi
Laboratory Assistant,
Azerbaijan State Oil and Industry University,
memmedova_lamia@mail.ru

Annotation. In this article, one of the important tasks remains the development of affordable and effective modifiers that can improve both the properties and the quality of composite materials. One of the key directions is the synthesis of multifunctional modifiers using economically advantageous raw materials, including cubic residues. Currently, the EP-300 installation, which is operated by SOCAR's Azerchemistry production association, generates heavy pyrolysis resin in the amount of 4-6% of the total product during pyrolysis. In the course of this study, a high-quality multifunctional modifier was synthesized from this resin. The resulting modifier was used to improve the properties of composite materials based on 3-ethylidene-norbordene copolymer, and its effectiveness was evaluated during the research.

Keywords: EP-300-unit, heavy pyrolysis tar, clathrate, picric acid, β-chloromethyl naphthalene, 3-ethylidene-norbordene copolymer, modifier, composite materials, plasticization, vulcanization.

Введение. В Азербайджанской Республике, в городе Сумгаит, на заводе этилена-пропилена Производственного Объединения «Азерхимия» с 1999 года функционирует установка ЕР-300. На данной установке осуществляется процесс

пиролиза низкооктанового бензина прямой перегонки, в результате которого основными продуктами являются этилен и пропилен. Однако, помимо основных продуктов, образуется также кубовый остаток в виде тяжелой пиролизной смолы, составляющей 4–6 % от общего объема. Основную часть состава кубового остатка представляют конъюгированные полициклические ароматические углеводороды, количество которых в смоле варьируется в зависимости от сырья и достигает 70–75 %. Высокое содержание подобных соединений в тяжелой пиролизной смоле, которая до сих пор не нашла эффективного применения и накапливается как отход, вызвало у нас научный интерес. С помощью пикриновой кислоты были выделены полициклические ароматические углеводороды, содержащиеся в смоле. На их основе, по методу Блана, был синтезирован галогенметильный производный модификатор, способствующий улучшению механических и физико-химических свойств композитных материалов. Полученные соединения были исследованы с применением современных физико-химических методов анализа [4].

Известно, что трехкомпонентный этилиден-норборденовый сополимер относится к группе насыщенных каучуков и обладает рядом преимуществ. Кроме того, наличие доступных и дешевых источников сырья, устойчивость к озону и высоким температурам делают его промышленное применение экономически выгодным. Однако, наряду с положительными свойствами, данный сополимер имеет и ряд недостатков, усложняющих его использование в промышленности. Среди них можно выделить недостаток двойных связей, сложность совместного применения с другими каучуками, слабое взаимодействие с металлами и другие. Для устранения перечисленных недостатков особенно важно разработать недорогие в производстве модификаторы, которые можно добавлять в композитные материалы на основе трехкомпонентного этилиден-норборденового сополимера [7]. В качестве сырья для их синтеза целесообразно использовать тяжелую пиролизную смолу, образующуюся в качестве побочного продукта на установке ЕР-300. В рамках исследования были синтезированы модификаторы, которые в разных пропорциях добавлялись в композиты на основе 3-этилиден-норборденового сополимера для определения оптимальных соотношений. Кроме того, свойства модифицированных композитных материалов изучались с использованием современных методов анализа, что подтвердило эффективность предложенного подхода.

Результаты исследования

Основной целью исследования является улучшение свойств композитных материалов, основанных на 3-этилиден-норборденовом сополимере, которые имеют несколько недостатков, препятствующих их применению в промышленности, таких как невозможность использования с другими каучуками, нехватка ненасыщенных связей и другие характеристики. Исследование направлено на улучшение свойств этих материалов для обеспечения их применения в промышленности. Одним из основных аспектов для улучшения свойств является синтез экономически выгодных модификаторов. Для получения модификатора определяется состав кубового остатка, который образуется как побочный продукт на установке ЕР-300. Состав тяжелой пиролизной смолы исследуется, а полиициклические ароматические углеводороды из нее выделяются методом образования клатратов. Затем на основе полученного β-хлорметилнафталина синтезируется модификатор, который добавляется в композитные материалы в различных пропорциях для изучения их свойств. В результате, будет обеспечено применение композитных материалов на основе 3-этилиден-норборденового сополимера в промышленности.

Методы исследования

Определение состава компонентов кубового остатка

Состав тяжелой пиролизной смолы определяется с использованием классического метода Маркуссона, как указано ниже. Для исследования берется 50,0 гр образца, который растворяется в нефтяном эфире с температурой кипения 40-80°С и выдерживается в темноте в течение 24 часов, после чего фильтруется через мелкопори-

стую фильтровальную бумагу. Продукт, оставшийся на фильтровальной бумаге, выдерживается в эксикаторе с $CaCl_2$ до достижения постоянного веса (1). Затем в растворе (1) масла и ароматические углеводороды переходят в эфирный слой [1]. Ароматические углеводороды и смесь смолы экстрагируются в экстракционной установке Сокслета с использованием нефтяного эфира, пока из сифона не начнет вытекать бесцветная жидкость. В результате экстракции из кубового остатка выделяется специфическая смола, которая адсорбируется на универсальном силикагеле, расположенном в верхней части Сокслета. Силикагель, содержащий специфическую смолу, дополнительно экстрагируется в спирт-бензольном растворе в соотношении 1:4 в Сокслете. В итоге ароматические углеводороды остаются в нефтяном эфире (2), а смолы – в спирт-бензольном растворе (3). Затем в фильтрат добавляется горячий бензол, чтобы экстрагировать асфальтены в его состав (4), в то время как карбен-карбоида остаются на фильтровальной бумаге (4). В заключение, 1-й, 2-й и 3-й растворы выпариваются при атмосферном давлении. Измеряются выделенные компоненты и карбен-карбоида на фильтровальной бумаге с точностью до 0,00001 грамма, и составляется материальный баланс.

Компонентный состав кубового остатка представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав компонентов кубового остатка

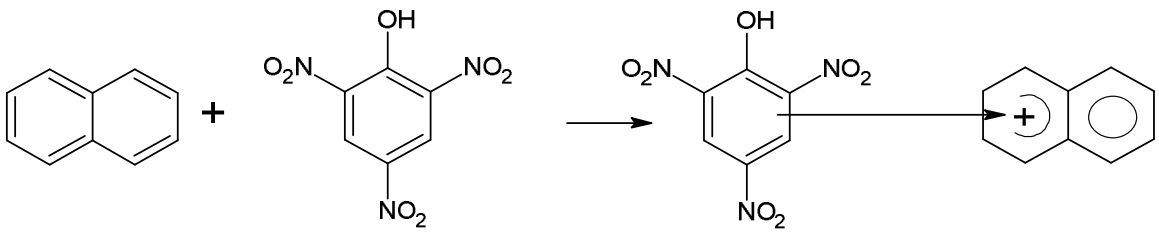
Компоненты 50 г кубового остатка	Количество	
	q	%
Масла	37,8771	75,742
Специальные смолы	6,4418	12,8836
Асфальтены	4,5579	9,1158
Карбен-карбоида	0,0012	0,0024
Итоги	48,8719	97,7438
Потери	1,1281	2,2562

Из данных, приведенных в таблице 1, следует, что количество полициклических ароматических углеводородов, указанных как масла, в тяжелой пиролизной смоле превышает 75 %, и основную часть из них составляет нафталин. Это создает основу для синтеза β-хлорметилнафталина, который предполагается использовать в качестве модификатора.

Извлечение полициклических ароматических углеводородов из состава кубового остатка

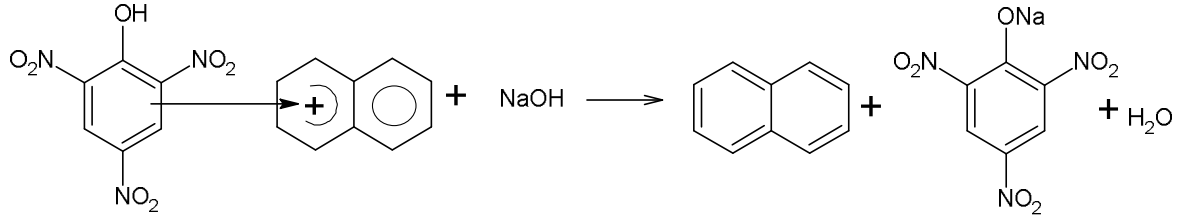
Полициклические ароматические углеводороды, содержащиеся в тяжелой пиролизной смоле, отделяются с помощью молекулярного кларатного комплекса (3) при 50 °C в течение 30 минут. Поскольку реакция является обратимым процессом, оптимальная температура установлена на уровне 50 °C. Если температура реакции превышает 50 °C, клатраты разрушаются, а если температура ниже 50 °C, процесс образования клатратов ослабляется. После того как 50 г смолы растворяются в 1 литре эфира, добавляется 4 г пикриновой кислоты (2), и смесь охлаждается до 10°C. В этот момент образующиеся клатратные комплексы выпадают в виде кристаллов.

Реакция образования клатрата описана следующим образом:

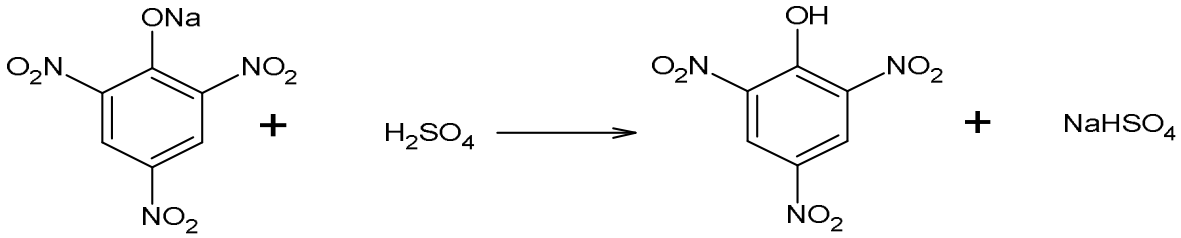


Поскольку клатратный комплекс является стабильным соединением, его разрушение осуществляется с использованием 5 %-го раствора NaOH.

Реакция разрушения клатратного комплекса происходит следующим образом:



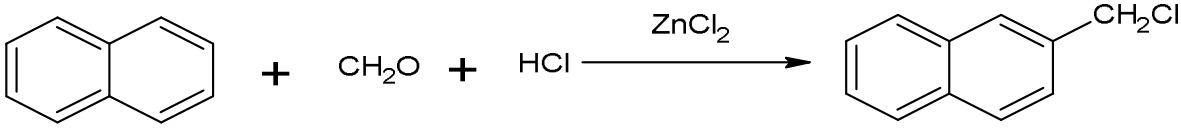
При разрушении клатратного комплекса натрий пикрат нейтрализуется с участием 10 %-го раствора H2SO4 согласно следующей реакции. Восстановление пикриновой кислоты:



Основная суть нейтрализационной реакции заключается в восстановлении пикриновой кислоты с целью её повторного использования.

Синтез β-хлорметилнафталина

В трёхгорловую круглодонную колбу объёмом 500 мл, оснащённую электромеханической мешалкой, загружаются 32 г нафталина, выделенного из кубового остатка, 13,75 г параформальдегида, 219 г твёрдой хлористоводородной кислоты и 3 г катализатора $ZnCl_2$. Процесс хлорметилирования проводится при температуре 70–75 °С в течение 3,5 часов с перемешиванием. Реакция происходит под воздействием светового излучения. После завершения реакции, реакционная масса охлаждается до 10 °С, затем промывается раствором 10 %-го K_2CO_3, а затем до нейтрального состояния с использованием дистиллированной воды. Полученный продукт фильтруется, а полученные кристаллы сушатся в эксикаторе на CaCl2 в течение 8 часов.



Синтезированный продукт имеет чистоту 99,9 % и выход 70 %. Физические характеристики полученного β-хлорметилнафталина совпадают с данными, приведёнными в литературе.

На этапе подготовки композиции на основе трикатионного этилиден-норбордена используется вертельный аппарат. Во время смешивания температура композиции повышается до 45–55 °С, что приводит к снижению вязкости смеси [8]. Добавление β-хлорметилнафталина в систему ослабляет внутренние связи, что значительно ускоряет процесс гомогенизации композиции.

Каждый из компонентов, используемых в приготовлении композиционного материала, таких как раптакс, стеариновая кислота, сера и другие, добавляется по частям после 2–3 минутного смешивания. Однако благодаря добавлению синтезированного β-хлорметилнафталина, время смешивания сокращается до 1,7–2,2 минут. Кроме того, из-за высокого содержания технического углерода в системе, время его добавления сокращается с 15 минут до 12–13,5 минут после применения β-хлорметилнафталина в качестве модификатора. В конце готовый композиционный материал отделяется от вертела в виде слоя толщиной 2–2,5 мм и может быть подвергнут процессу вулканизации [2, 3, 5].

В таблице 2 показано добавление β-хлорметилнафталина в различные пропорции в композиции, основанной на трикатионном этилиден-норбордене в качестве модификатора.

Таблица 2 – Состав композитов, приготовленных на основе смеси тройного этилиден-норборденового сополимера марки Кельтан с XMN

№	Шифр смеси / Компонент	1	2	3	4	5	6
1	Кельтан 9650Q	100	100	100	100	100	100
2	XMN (Хлорметил нафталин)	–	2,0	4,0	6,0	8,0	10
3	Стеариновая кислота	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
4	Тиурам	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
5	Раптакс	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
6	ZnO	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
7	Технический углерод	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
8	Сера	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
	Итого	160	162	164	166	168	170

Приготовленные композитные материалы через 4, 6 и 8 часов направляются на предприятие для процесса вулканизации. Оптимальные условия для вулканизации: температура 155 °С, продолжительность процесса – 30 минут, давление – 6–8 атмосфер. Основная причина проведения вулканизации – это молекулярная перестройка, которая обеспечивает переход композита из пластического состояния в эластичное.

В таблице 3 представлены результаты, полученные после вулканизации композитных материалов на основе 3-этилиден-норборден-сополимера и XMN.

Таблица 3 – Влияние XMN на физико-механические свойства композиций на основе кельтана после вулканизации

№	Шифр смеси / Показатели	1	2	3	4	5	6
1	Предел прочности на разрыв, МПа	21,9	23,1	23,9	24,2	25,6	23,7
2	Условное напряжение при 100% удлинении, МПа	4,2	4,6	4,7	4,8	4,8	4,7
3	Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	14,8	15,7	16,2	16,7	16,5	16,0
4	Относительное удлинение, %	410	420	425	430	450	430
5	Относительное остаточное деформирование, %	13,8	13,8	14,1	14,5	14,0	13,8
6	Устойчивость к разрыву, кН/м	35,3	37,5	38,5	40,75	41,2	40,8
7	Твердость по Шору, ш/в	72,0	72,0	72,7	72,0	72,8	73,0
8	Эластичность при обратном отскоке, %	42,0	42,5	43,0	42,5	42,0	41,1
9	Коэффициенты старения после 100 часов при температуре 393К по *Fp* по *Ep*	 0,83 0,44	 0,84 0,44	 0,86 0,46	 0,87 0,47	 0,86 0,49	 0,85 0,47
10	Устойчивость к усталости при многократном растяжении (E_{din} = 200 %, V = 250 циклов/мин, T = 296 К) (мин. циклы)	1,950	2,370	2,585	3,260	2,790	2,600
11	Степень набухания при температуре 296 К в течение 48 часов, % (Бензин)	88	86	85	79	76,0	72,0
12	Время горения, °С Полное сгорание*	 296*	 315*	 387*	 85	 73	 60
13	Прочность сцепления с металлом, МПа	4,5	5,2	6,0	6,5	7,0	7,8

Из таблицы 3 четко видно, что добавление β-хлорметилнафталина значительно улучшает отрицательные характеристики композитных материалов, приготовленных на основе 3-этилиден-норборден-сополимера [6]. В этом случае устраняются недостатки, которые мешают промышленному применению 3-этилиден-норборден-сополимера.

Выводы

Были исследованы и определены составы кубового остатка, образующегося на Этилен-Полиэтиленовом заводе.

На основе метода образования клатрата нафталина из кубового остатка, представляющего собой тяжелую пиролизную смолу, был синтезирован β-хлорметилнафталин с чистотой 99,9 %.

Для устранения недостатков композитных материалов на основе 3-этилиден-норборден-сополимера, которые, несмотря на доступность источников, имеют ограничения по области применения из-за некоторых отрицательных свойств, был использован синтезированный β-хлорметилнафталин в качестве модификатора в различных пропорциях.

В ходе проведенных исследований было установлено, что добавление синтезированного β-хлорметилнафталина в композитные материалы на основе 3-этилиден-норборден-сополимера значительно изменяет процесс их гомогенизации, уменьшив его продолжительность с 2,5–3 мин до 1,7–2,2 мин.

Из результатов исследования следует, что резкое сокращение времени пластикации приведет к экономии энергии.

Литература

1. Göyüşov Ş.Z. Neft-kimya istehsalatları qalıqlarından fenantrenin ayrılması və onun əsasında sintezlər // Azərbaycan Mühəndislik Akademiyasının Xəbərləri. – 2017. – Vol. 9. – № 1.
2. Əmirov F.Ə. Plastik kütlələrin və elastomerlərin emalının nəzəri əsasları. – B. : ADNA, 2006. – 193 p.
3. Goyushov Sh.Z. Investigation of properties and based on kompositions of styrenebutadiene rubber modified with choloromethylated heavy pyrolysis resin / Sh.Z. Goyushov, R.Sh. Hasanli // Modern sciense, İnternational scientific. – M., 2020. – № 04(3). – P. 380–384.
4. Баженов С.Л. Механика и технология композиционных материалов. – М. : Химия, 2014. – 325 с.
5. Мовлаев И.Г. Модификация бутадиенстирольного эластомера вхлорэтиловым эфиром трихлоруксусной кислоты / И.Г. Мовлаев, Н.И. Курбанова, З.Н. Гусейнова // Химия и Нефтехимия. – 2005. – № 2.
6. Геюшов Ш.З. Выделение фенантрена из отходов нефтехимических производств и синтезы на его основе // Эко Энергетика, Научно-технический журнал. – 2019. – № 1. – С. 38–42.
7. Садыгов Ф.М.Сочетание технологического режима пиролиза и качественного состава тяжелой смолы / Ф.М. Садыгов [и др.] // Азербайджанский химический журнал. – 2016. – № 4.
8. Геюшов Ш.З. Композиция на основе бутадиен-стирол каучука, модифицированный с обогащенной тяжелой пиролизной смолой пиролизной смолой / Ш.З. Геюшов, М.А. Агаева, И.Г. Мовлаев // Modern Sciense, İnternational scientific journal. M. – № 05(2). – С. 182–186.

References

1. Goyushov Sh.Z. Separation of phenanthrene from residues of petrochemical Productions and syntheses based on it // News of Azerbaijan Engineering Academy. – 2017. – Vol. 9. – № 1.
2. Amirov F.A. Theoretical foundations of processing plastic masses and elastomers. – B. : ADNA, 2006. – 193 p.
3. Goyushov Sh.Z. Investigation of properties and based on kompositions of styrenebutadiene rubber modified with choloromethylated heavy pyrolysis resin / Sh.Z. Goyushov, Hasanli R.Sh. // Modern sciense, İnternational scientific. – M., 2020. – № 04(3). – P. 380–384.
4. Bazhenov S.L. Mechanics and technology of composite materials. – M. : Khimiya, 2014. – 325 p.
5. Movlaev I.G. Modification of styrene butadiene elastomer with chloroethyl ether of trichloroacetic acid / I.G. Movlaev, N.I. Kurbanova, Z.N. Huseynova // Chemistry and petrochemistry. – 2005. – № 2.
6. Geyushov Sh.Z. Isolation of phenanthrene from waste from petrochemical industries and syntheses based on it // Ecoenergetics, Scientific and Technical Journal. – 2019. – № 1. – P. 38–42.
7. Sadigov F.M. The combination of the technological regime of pyrolysis and the qualitative composition of heavy resin / F.M. Sadigov [et al.] // Azerbaijan Chemical Journal. – 2016. – № 4.
8. Geyushov Sh.Z. Composition based on styrene butadiene rubber modified with heavy pyrolysis resin enriched pyrolysis resin / Sh.Z. Geyushov, M.A. Agaeva, I.G. Movlaev // Modern Sciense, İnternational scientific journal. – M., 2020. – № 05(2). – C. 182–186.