



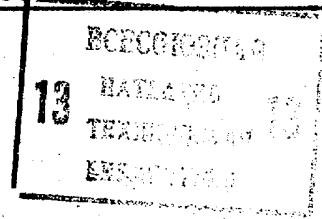
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1027174 A

3(5) С 08 F 236/04; С 08 F 2/44;
С 09 D 3/733

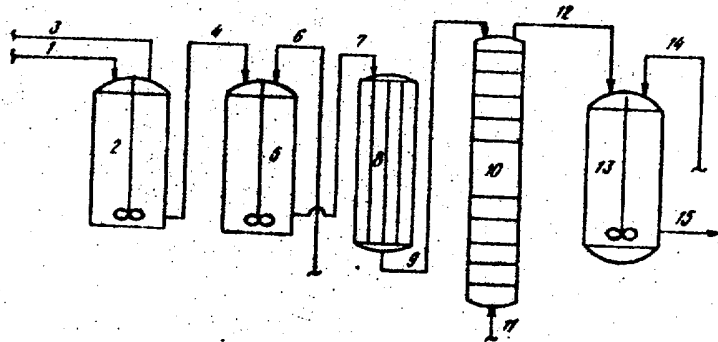
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



(21) 3404940/28-05
(22) 11.03.82
(46) 07.07.83 Бюл. № 25
(72) Б. И. Попов, Б. И. Пантух,
В. Р. Долидзе, Г. Т. Мозалевский,
Р. М. Лившиц и Л. А. Добровинский
(71) Стерлитамакский опытно-промыш-
ленный нефтехимический завод
(53) 678.762,5 (088,8)
(56) 1. Авторское свидетельство СССР
№ 690027, кл. С 08 F 236/04, 1972.
2. Патент ФРГ № 2014424,
кл. 39 в⁴ 15/40, опублик. 1969 (про-
тотип).

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИН-
ТЕТИЧЕСКОЙ ОЛИФЫ путем соолигомери-
зации компонентов пиперилена содержащих
углеводородных смесей при 50-120° С
в присутствии галогенидов металлов или
алкилгалогенидов алюминия в качестве
катализаторов и углеводородного раство-
рителя, отличающийся тем,
что, с целью увеличения выхода пленко-
образующих олигомеров, процесс прово-
дят в присутствии промотирующих доба-
вок, выбранных из группы, содержащей
метилэтилкетон, ацетон, диметиламин,
бутанол, воду, бутилмеркаптан и их
смеси, при массовом соотношении ката-
лизатора и промотирующих добавок
от 200 : 1 до 6000 : 1.



(19) SU (11) 1027174 A

Изобретение относится к технологии получения пленкообразующих материалов, в частности синтетической олифы, и может быть использовано в нефтехимической промышленности.

Соолигомеры сопряженных диенов и некоторых олефинов, подобно полимеризованным растительным маслам, способны отверждаться в тонких слоях под влиянием кислорода воздуха и образовывать водостойкие покрытия. Растворы этих олигомеров, производство которых базируется на доступном дешевом сырье, в ряде случаев успешно заменяют масляные олифы.

Известен способ получения олигомеров, используемых в лакокрасочных покрытиях, путем свободнорадикальной соолигомеризации арилалкенов с сопряженными диенами в среде растворителя в присутствии регуляторов молекулярного веса [1].

Недостатки способа состоят в сложности технологии и повышенной пожарной опасности производства.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому изобретению является способ получения синтетической олифы путем соолигомеризации компонентов пипериленсодержащих углеводородных смесей при 50–120 °С в присутствии галогенидов металлов или алкилгалогенидов алюминия в качестве катализаторов и углеводородного растворителя [2].

Выход олигомеров, в состав которых входят растворимые пленкообразующие дигексадекамеры, а также нерастворимая гельфракция, составляет 20–64% от теории, в том числе пленкообразующего 18–60%.

Недостатки известного способа — низкий выход пленкообразующих, неприятный запах и токсичность продукта из-за содержащихся в нем димеров, тримеров, содимеров и сотримеров, большой расход катализатора, сложность его отделения.

Целью изобретения является увеличение выхода пленкообразующих олигомеров.

Эта цель достигается тем, что согласно способу получения синтетической олифы путем соолигомеризации компонентов пипериленсодержащих углеводородных смесей при 50–120 °С в присутствии галогенидов металлов или алкилгалогенидов алюминия в качестве катализаторов и углеводородного растворителя, процесс проводят в присутствии промотирующих добавок, выбранных из группы,

содержащей метилэтилкетон, ацетон, диметиламин, бутанол, воду, бутилмеркаптан и их смеси при массовом соотношении катализатора и промотирующих добавок от 200 : 1 до 6000 : 1.

На чертеже приведено устройство для реализации способа.

Процесс проводят следующим образом.

10 Углеводородный растворитель (уайт-спирит, сольвент) смесь алкилар- γ -углеводородов C₈–C₁₀ (декалин, гептан-толуоольную фракцию, растворитель) смесь 68 мас.% парафинов, 29 мас.%

15 нафтенов, 2 мас.% ароматизированных углеводородов и 1,0 мас.% олефинов C₇–C₁₀ или др., подаваемый потоком 1 в емкости 2 смешивают с подаваемым потоком 3 кислотным катализатором и потоком 4 подают в полимеризатор (или батарею полимеризаторов) 5. Сюда же потоком 6 подают сырье и вводят промотирующую добавку. Выделяющееся в количестве около 253 ккал на 1 кг прореагировавшего сырья тепло отводят от полимеризатора (ов). Полимеризат-сырец потоком 7 подают на пленочный испаритель 8, где отводят непрореагировавшие C₅, а также и C₆ - углеводороды; содержащиеся в исходном сырье и частично образующиеся, вероятно, вследствие конкурирующего диспропорционирования амиленов, затем потоком 9 — на насадочный нейтрализатор 10,

30 в который потоком 11 нагнетают аммиак в стехиометрическом количестве для перевода кислоты в аддукты (амиакаты) нейтрального характера. Полученный таким образом нейтральный, иногда слегка опалесцирующий, раствор пленкообразующего потоком 12 подают в смеситель 13. Сюда же потоком 14 подают сиккатив, например, жирнокислотный (ЖК-1, ЖК-2 или ЖК-3). Полученная

45 синтетическая олифа выходит из установки потоком 15. В качестве сырья используют пипериленовую фракцию двухстадийного дегидрирования изопентана, C₅-фракцию пиролиза бензина, которые

50 могут содержать до 35% изобутилена или до 60,5% винилароматических углеводородов. Содержание кислотного катализатора в полимеризаторе, преимущественно 0,4–0,6 мас.%, углеводородного разбавителя 33–50 мас.%. Температура олигомеризации 50–120 °С, время пребывания сырья в полимеризаторе от

55 нескольких секунд до 1,5 ч. Массовое соотношение кислота/промотор 200–6000.

Расход аммиака 0,06-0,1 кг на 1 т получаемой олифы, содержание в последней продуктов дезактивации катализатора 0,08-0,26 мас. %. Выход пленкообразующего 95-99% от теории, температура его размягчения (-35)-(-25) °С. Кислотное число получаемой олифы 0,6-2,5 мг КОН/1г, время высыхания до третьей степени 3-8 ч, цвет по иодометрической шкале 30-75, совместимость с растительными маслами и олифой "оксоль" полная, условная вязкость при 20 ± 0,5 °С по ВЗ-4 15-45 с. Твердость получаемой через 24 ч. пленки по маятниковому прибору М-3 не менее 0,5 условных единиц, водостойкость при 20 °С 10-24 ч, светостойкость в аппарате ИП-1,3 150-520 ч, кислотостойкость (в 10%-ой HCl) при 20 °С 5-12 ч.

Пример. В смеситель 2 емкостью 10 мл со скоростью 0,15 мл/ч подают безводный тетрагидрид титана. Сюда же со скоростью 42,3 мл/ч подают уайт-спирит. Полученный раствор катализатора подают в полимеризатор 3 емкостью 42 мл. Сюда же со скоростью 97,1 мл/ч подают пипериленовую фракцию двухстадийного дегидрирования изопентана, содержащую в сумме, мас. %: цис- и транс-пиперилена 64,0, изопентена 8,0, амиленов 24,0, циклопентандиена 2,0, углеводородов C₄ и C₆ 1,5, пентанов 0,5. Сюда же вводят 0,001 мас. % (к шихте) промотора, смеси метилэтилке-

тона 0,00065 мас. % и ацетона 0,00035 мас. %. Соотношение TiCl₄/промотор составляет 435,6. Температура в полимеризаторе поддерживается 115 °С, время пребывания сырья 25 мин, концентрация уайт-спирита 33 мас. %, TiCl₄ - 0,44 мас. %.

В нейтрализатор подают под давлением газообразный аммиак со скоростью 0,04 г/ч. Выходящий потоком 12 полимеризат имеет сухой остаток при 150 °С 65,0 мас. %, т.е. выход пленкообразующего 99% от теории, температура его размягчения 35 °С. В смеситель 13 сиккатив подают со скоростью 5,0 г/ч. В течение 1 ч. работы установки получают 103,1 г синтетической олифы, характеризующейся следующими показателями: кислотное число 0,6 мг КОН/1г, время высыхания до третьей степени 3 ч, цвет по иодометрической шкале 30, совместимость с олифой "оксоль" полная, условную вязкость при 20 ± 0,5 °С по ВЗ-4 15 с.

Полученная пленка имеет через 24 ч твердость по маятниковому прибору М-3 0,70 усл.ед., водостойкость при 20 °С 24 ч, кислотостойкость в 10%-ой HCl при 20 °С 12 ч.

30 Результаты получения синтетической олифы в условиях примера при массовом кислота/промотор = 200-6000 в присутствии других растворов кислот и из другого сырья представлены в таблице.

Состав сырья, мас. %	Растворитель	Содержание руды в шихте, мас. %	Катализатор	Содержание катализатора, мас. %	Промотор	Содержание промотора в шихте, мас. %	Массовое количество	Температура	Время	Выход пленки	Расход аммиака	Температура	Лако-красочные свойства				Лако-красочные свойства			
													Температура	Устойчивость	Твердость	Водоустойчивость	Устойчивость	Устойчивость	Устойчивость	Устойчивость
50,0	BF ₃	0,4	Метил-этил	0,0007	600	50	2,25	98,5	0,10	-25	0,60	8,0	0,82	15	38	7				
35,0	SnCl ₄	0,4	Ацетон	0,002	200	115	7,5	99,0	0,06	-35	0,84	3,0	0,80	24	38	11				
44,0	MoCl ₅	0,47	Бутил-меркаптан	0,002	235	112	40,5	99,0	0,07	-34	0,75	3,5	0,71	18	38	12				
0,5		0,3	Метил-этил-этанол	0,0004																
1,0			Ацетон	0,0002																
0,02			Бутил-меркаптан	0,0002																
35			Бутил-меркаптан	0,00045	100	112	90	62,0	0,05	-35	0,70	24	0,40	11	20	12				
0,1			Вода	0,00045																

Пиперидиновая фракция двухстадийного догадрирования кобальта

Пиперидиновый 84
колонн 8,0 Дюкани амиды
2,4,0
циклопентан-диен 2,0,0
C₄H₆ уг-леводороды
1,5
пентамы 0,5

Пиперидиновый 60,0
ди-трини-перилены 3,0
колонн 0,5 амиды 1,0
циклопентан-диен 0,02
азобутылен 35
пентамы 0,1

Температура переработки
Устойчивость пленки
Твердость пленки
Водоустойчивость пленки
Устойчивость пленки
Устойчивость пленки
Устойчивость пленки
Устойчивость пленки

Продолжение таблицы

Состав сырья, мас. %	Растворитель	Содержание растительных веществ в шихте, мас. %	Катализатор	Содержание катализатора, мас. %	Промотор	Содержание промотора в шихте, мас. %	Массовый катализатор/промотор	Температура перегонки	Время перегонки сырья в полимеризаторе, мин	Выход пленки образующего, % от теории	Расход аммиака на нейтрализацию талка, кг на 1 т олифы	Температура перегонки	Лако-красочные свойства олифы				Кислотность в 10% водн. р-не HCl при 20°C, мг/см ²		
													Содержание в шихте, мас. %	Содержание в шихте, мас. %	Содержание в шихте, мас. %	Содержание в шихте, мас. %		Время высыхания до 1 г пленки	Плотность при 20°C
периллены 38,15 изопрен 0,30 метилстирол 60,50 амилены 0,50 пентаны 0,25 C ₄ +C ₆ углеводороды 0,30	Растительный	47,0	CaSe ₃	0,60	Бутанол	0,0001	6000	120	90,0	95,0	0,09	-35	4,0	70	23	0,52	12	50	10
периллены 36,0 изопрен 0,30 метилстирол 60,50 амилены 0,50 пентаны 0,25 C ₄ +C ₆ углеводороды 0,30	Растительный	47,0	CaSe ₃	0,60	Бутанол	0,0001	4900	70	2,58	95,0	0,08	-35	6,0	30	17	0,60	10	40	5

Диметил-амин

Диметил-амин

Диметил-амин

Бутанол

Диметил-амин

C₂-фракция п-ролика бензина

Соль-бенг

периллены 9,3
изопрен 1,40
циклопентан 0,9
амилены 25,2
C₄+C₆+пен-таны 27,4
метилметилс-

49,0 / 1:1 / AlCl₃ + AlEt₃ / C₄H₉/3

Диметил-амин

Вода

0,50

0,001

500

110

75

97,5

0,10

-28

1,25

5,5

30

40

0,65

14

40

48

11

23

8

11

амилены 25,2
C₄+C₆+пен-таны 27,4
метилметилс-

FeCl₃

Бутанол

0,00015

450

75

0,08

95,0

0,10

-27

1,41

6,0

65

40

0,55

13

48

7

Продолжение таблицы

Состав сырья, мас. %	Расстояние	Содержание раст-воримого в воде в шихте, мас. %	Каталитический тор	Содержание катализатора, мас. %	Промотор	Содержание промотора в шихте, мас. %	Массовое соотношение заготов/промотор	Температура сушки/опережения/защиты	Время пребывания сырья в полизиментаторе, мин	Выход пленки, % от теоретического	Расход аммиака на нейтрализацию катализатора на 1 т опилки	Температура размотки/очистки/кооб-разования пленки, °C	Лако-красочные свойства				Лако-красочные свойства пленки	
													Кислотное число на 1 г	Время высыхания до 100% при 20°C	Устойчивость к истиранию	Устойчивость к воздействию воды	Устойчивость к воздействию 10% раствора HCl	Устойчивость к воздействию 20% раствора HCl

Среднее 0,5
 длина 0,1
 ширина 22,5

Аммоний 0,00015
 Диэтил-амин 0,000065
 Диэтил-амин 0,000035
 Бутил-меркаптан 0,0001

С₂-фракция двухстадийного дегидрирования метанола

капрон 8,0	Толуол	50	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	0,5	Аммоний метил-этанол-ат	0,002	250	70	20	95,5	0,10	-25	0,6	7	60	70	0,5	14	38	8	
2,4,0																					
метанол 1,5																					
гидрат 2,0																					
С ₄ -С ₆ -углеводороды 1,5																					
остаток 0,5																					
остаток - кварцевый																					

Как следует из таблицы, в присутствии 0,4-0,6 мас.% кислоты пленкообразующее с температурой размягчения 30-/-25/°С образуется с выходом 75-100% без образования побочных продуктов разрушения катализатора. При снижении массового катализатора/промотора до 100 выход пленкообразующего снижается до 62 %.

Применение изобретения позволит снизить в 2-32 раза расход катали-

затора, исключить образование побочных продуктов его разрушения; повысить выход пленкообразующего с 18-60% до 95-100%, снизить окраску олифы с 150-200 ед. ИМШ до 30-70 ед. ИМШ и исключить ее неприятный токсичный запах.

Способ позволяет упростить стадию выделения олигомеров, не требуется отделения продуктов разрушения катализатора.

Редактор Т. Киселева Составитель А. Горячев
 Техред Л. Пекарь Корректор В. Бутяга

Заказ 4667/26 Тираж 494 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
 по делам изобретений и открытий
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4