

# ТЕХНОЛОГІЯ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН, ТЕХНОЛОГІЯ НАФТИ ТА ГАЗУ

УДК 665.637.8

А. О. Нагурський<sup>1</sup>, О. Б. Гринишин<sup>1</sup>, Ю. Я. Хлібишин<sup>2</sup>  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
<sup>1</sup>кафедра хімічної технології переробки нафти та газу,  
<sup>2</sup>кафедра технології органічних продуктів

## МОДИФІКУВАННЯ ДОРОЖНЬОГО БІТУМУ КАТІОННИМ ЛАТЕКСОМ BUTONAL NS 198

© Нагурський А. О., Гринишин О. Б., Хлібишин Ю. Я., 2015

Наведено результати експериментальних досліджень основних закономірностей процесу модифікування дорожнього бітуму, одержаного з залишку переробки парафіністих нафт катіонним латексом Butonal NS 198. Вивчено вплив технологічних чинників на основні показники якості отриманих модифікованих бітумів. Досліджено вплив катіонного латексу Butonal NS 198 на властивості дорожніх бітумів. Визначено оптимальні параметри процесу модифікування бітумів латексом Butonal. Встановлено, що катіонний латекс Butonal NS 198 в кількості 2 % мас. можна використати для модифікування дорожніх нафтових бітумів. Показано, що при такому модифікуванні одержують бітуми з підвищеною еластичністю та розширеним температурним інтервалом використання.

**Ключові слова:** бітум, модифікування, латекс, butonal.

The main regularities of road bitumen modification by butonal NS 198 cationic latex are provided. The bitumen was obtained from the residue of paraffin oils processing. The effect of technological parameters on the quality performance of the modified bitumen was determined. The effect of cationic latex Butonal NS 198 properties on bitumen was studied. The optimal process parameters of bitumen modification by latex Butonal were investigated. It is established that cationic latex Butonal NS 198 in an amount of 2 % of weight can be used for modification road bitumen. The obtained modified bitumen has high elasticity and expanded temperature range of application.

**Keywords:** bitumen, modification, latex, butonal.

**Постановка проблеми.** Якість і довговічність дорожніх покриттів насамперед залежить від експлуатаційних характеристик бітумів, які виконують роль в'язучого компоненту асфальтобетону. Високоякісні дорожні бітуми повинні володіти таким комплексом властивостей: теплостійкість, що зумовлює відсутність колійності на дорожніх покриттях за найвищої температури певного регіону; низькотемпературні властивості, що забезпечують роботу покриттів без утворення тріщин за найнижчої для цього регіону температури; високі когезійну міцність та еластичність, які б дозволяли дорожнім покриттям максимально тривалий час перебувати в пружній стадії з мінімальними залишковими напруженнями і, як наслідок, без виникнення тріщин від втоми матеріалу; висока адгезія до кам'яних матеріалів усіх порід, що забезпечує водостійкість дорожніх покриттів, відсутність на них вибоїн та ям; висока стійкість до старіння – мінімальна

зміна властивостей за дії технологічних температур та природно-кліматичних факторів; властивості, що максимально відповідають спеціальним вимогам різних дорожніх технологій.

Питання забезпечення дорожнього комплексу бітумами, які відповідають сучасним вимогам до роботи дорожніх покриттів, необхідно вирішувати, підвищуючи якість таких матеріалів на основі технологічних можливостей нафтопереробних заводів. Такі бітуми повинні мати оптимальний груповий склад та структуру, що забезпечують їх підвищену довговічність та покращені властивості; радикальне поліпшення фізико-механічних властивостей бітумів шляхом комплексної модифікації адгезійними, полімерними або структуруючими добавками.

На рисунку наведено алгоритм поліпшення властивостей дорожніх бітумів. Оскільки в умовах українських виробників бітумів впливати на склад і властивості сировини для бітумного виробництва або суттєво впливати на технологічні аспекти процесів одержання бітумів майже неможливо, то найдієвішим методом покращення властивостей бітумів є модифікування готового бітуму різноманітними модифікаторами. Особливо актуальною проблемою українських виробників є недостатня пружність та еластичність одержаних бітумів, що знижує температурний інтервал їхнього застосування (висока якість в умовах високих та низьких температур). Це спричиняє утворення тріщин та вибоїн дорожніх покриттів у холодний період року та утворення колійності – в теплий період року. Саме тому важливим є підбір модифікатора для дорожніх бітумів, який підвищує їхню еластичність.



*Алгоритм поліпшення властивостей дорожніх бітумів*

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Сьогодні до якості нафтових бітумів, особливо дорожніх, висувають все жорсткіші вимоги. Тому все частіше для покращення властивостей бітумів його модифікують. Модифікатори можуть розподілятися в дисперсному середовищі бітуму і при певних концентраціях створити нову самостійну просторову дисперсну структуру. Крім цього, окремі модифікатори можуть утворити внаслідок формування складних структурних одиниць і спрєянення з наявними частинками дисперсної фази просторові структури.

Широких можливостей регулювання якості бітумів досягають модифікуванням полімерами [1]. Обсяг виробництва і застосування бітумів, модифікованих полімерами (БМП), у країнах Європи становить понад 10 % від загальної кількості використовуваних бітумів [2]. Для модифікування бітумів використовують такі типи полімерів: еластомери (каучук, гума); термопласти (поліетилен, поліпропілен, полівінілхлорид тощо); термоеластоласти (стирол-бутадієн-стирол;

етиленвінілацетат, етилен-пропілен-дієновий кополімер тощо); термореактивні полімери (епоксидна смола, поліуретанові смоли тощо). Сьогодні у бітумному виробництві найчастіше використовуються термопласти і термоеластоласти [1, 2].

Одним з найпоширеніших полімерних модифікаторів для бітумів є полімери типу стирол-бутадієн-стирол (СБС) [3–5]. Бітуми, модифіковані полімерами типу СБС, класифікують залежно від вмісту полімеру на: бітум-полімерні і полімер-бітумні в'язучі. Бітум-полімерні в'язучі за малого (менше 3,5 %) вмісту полімеру характеризуються порівняно з вихідним бітумом підвищеною пенетрацією, підвищеною температурою розм'якшення і еластичністю, близькою до 85–90 % [3]. Одним з найважливіших ефектів модифікування бітумів полімерами типу СБС є розширення температурного інтервалу їхньої нормальної експлуатації [6].

В Україні деякі дорожньо-будівельні організації мають виробничий досвід приготування асфальтобетонних сумішей з використанням полімерних модифікаторів типу СБС, а саме: ДСТ-30 (виробник АТ “Синтезкаучук”); Кратон Д-1101 СМ (компанія “KRATON Polymers”); Елвалой АМ (компанія DU PONT); Мобіт (фірма “Баркор”) [7,8]. Особливо помітно впливає модифікування каучуками на тепло- і морозостійкість бітумів. Встановлено, що температурний інтервал експлуатації модифікованих бітумів розширився порівняно з немодифікованим бітумом [9].

Автори [10] вивчали процес модифікування залишкового бітуму, одержаного під час перероблення орховицької нафти, полімерними латексами Butonal. Встановлено, що з використанням таких модифікаторів зростає температура розм'якшення і еластичність бітумів та зменшується їх пенетрація. Показано, що з використанням латексів Butonal на основі залишку орховицької нафти можна одержувати товарні дорожні бітуми. Однак невідомо, чи можна використовувати Butonal для модифікування бітумів, одержаних із залишків переробки парафіністих нафт.

**Мета роботи** – вивчити основні закономірності процесу модифікування дорожнього бітуму БНД 60/90, одержаного з залишків переробки українських парафіністих нафт, катіонним латексом Butonal NS 198 з метою підвищення еластичності та розширення температурного інтервалу його експлуатації.

**Експериментальна частина.** Для модифікації використовували бітум нафтовий дорожній БНД 60/90 з такими характеристиками: температура розм'якшення за “кільцем та кулею” – 48°C, еластичність – 34 %, пенетрація при 25 °С – 70×0,1 мм. Модифікатор – катіонний латекс Butonal NS 198 – мав такі характеристики: густина – 0,94 г/см<sup>3</sup>; вміст полімеру – 64±1 %; показник концентрації водневих іонів, рН – 4,0-4,5. Для модифікації бітуму полімерним латексом Butonal використовували лабораторну установку, що дає змогу змішувати компоненти при заданих технологічних режимах.

Послідовність операцій була такою:

- розігрівання бітуму до робочої температури;
- введення в бітум при постійному перемішуванні необхідної кількості полімерного латексу Butonal;
- нагрівання бітуму до робочої температури;
- витримання бітуму при робочій температурі з постійним перемішуванням протягом визначеного часу модифікації, необхідного для отримання потрібних фізико-механічних властивостей.

Для одержаних модифікованих бітумів визначали пенетрацію, температуру розм'якшення та еластичність за стандартними методиками.

**Обговорення результатів досліджень.** Аналіз результатів засвідчив незначне зменшення пенетрації бітуму (табл. 1) при його модифікації полімерним латексом Butonal NS 198 в кількості 2 і 4 % мас. при приготуванні модифікованого бітуму до 4 год. Зі збільшенням тривалості модифікації

до 6 год це зменшення становить при 2 % вмісту латексу 25 %, а при 4 %, відповідно, 29 %. Значно різкіше змінюється penetрація одержаного бітуму за збільшення кількості полімеру та підвищення температури приготування модифікованого бітуму (табл. 2). Так, за температури приготування модифікованого бітуму 170 °С з використанням латексу в кількості 6 % penetрація зменшується майже на 30 %, а за температури 190 °С – відповідно на 40 %. Це свідчить про те, що за високих температур модифікації та великої кількості полімеру може збільшуватися в'язкість бітуму, що необхідно враховувати під час технології виробництва асфальтобетонних сумішей.

Таблиця 1

**Вплив тривалості модифікування бітуму полімерним латексом “Butonal NS 198” на його експлуатаційні властивості**

Показник	Тривалість модифікування, год.				
	0	1	2	4	6
Вміст “Butonal NS 198” – 2,0 % мас.					
Температура розм'якшення за “кільцем та кулею”, °С	48	51	56	57	58
Пенетрація при 25°С, 0,1 мм	70	67	64	58	53
Еластичність, %	34	63	70	72	73
Вміст “Butonal NS 198” – 4,0 % мас.					
Температура розм'якшення за “кільцем та кулею”, °С	48	53	58	60	62
Пенетрація при 25°С, 0,1 мм	70	63	58	53	50
Еластичність, %	34	70	75	76	77

Примітки: температура процесу – 170°С; марка вихідного бітуму – БНД 60/90.

Таблиця 2

**Вплив кількості модифікатора (полімерного латексу “Butonal NS 198”) на експлуатаційні властивості бітуму**

Показник	Кількість модифікатора, % мас.			
	0	2	4	6
Температура процесу – 170°С				
Температура розм'якшення за “кільцем та кулею”, °С	48	51	53	55
Пенетрація при 25°С, 0,1 мм	70	67	63	50
Еластичність, %	34	63	70	74
Температура модифікування – 190°С				
Температура розм'якшення за “кільцем та кулею”, °С	48	53	57	59
Пенетрація при 25°С, 0,1 мм	70	63	53	42
Еластичність, %	34	65	72	76

Примітки: тривалість процесу – 1 год.; марка вихідного бітуму – БНД 60/90.

Аналіз результатів дослідження теплостійкості одержаного бітуму показав, що вона різко збільшується в перші дві години модифікації і то більше, що більшою є кількість модифікатора (табл. 1). Так, при модифікації бітуму полімерним латексом Butonal NS 198 у кількості 2 % мас. після 2 год модифікації температура розм'якшення збільшилася на 17 %, а при вмісті модифікатора 4 % мас. це збільшення в цих самих умовах становило 21 %. За збільшення тривалості модифікації до 6 год. підвищення температури розм'якшення становить відповідно 21 % та 29 %.

За температури приготування модифікованого бітуму 170 °С спостерігається майже лінійне підвищення температури розм'якшення бітуму зі збільшенням кількості полімеру (табл. 2). Так, за

вмісту модифікатора 2 % мас. температура розм'якшення збільшується на 6 %, при 4 % – на 10 %, а за вмісту модифікатора 6 % – на 15 %. При приготуванні модифікованого бітуму за температури 190 °С спостерігається більш значне зростання температури розм'якшення (близько 19 % при 4 % вмісті полімеру). Вже при 6 % вмісті полімеру це збільшення становить 23 %. Це свідчить про необхідність дотримання чітко визначеного температурного режиму при одержанні модифікованого бітуму з наперед заданими властивостями.

Підвищення еластичних властивостей бітуму під час його модифікації латексом Butonal навіть за невеликої його кількості свідчить про можливість покращення властивостей асфальтобетону за дії температурних напружень. Встановлено, що при модифікації бітуму 2 % полімерного латексу Butonal NS 198 вже після 1 год модифікації показник еластичності зріс на 85 %, після 2 год – на 106 %, а після 4 та 6 год – на 114 % (табл. 1). Аналогічне збільшення показника еластичності відбувалося при модифікації бітуму латексом Butonal NS 198 у кількості 4 %, зокрема через 1 год – на 106 %, через 2 год – на 120 %, через 4 та 6 год – на 126 %.

Аналізуючи одержані експериментальні результати, вибрали оптимальні умови процесу модифікування бітумів латексом Butonal NS 198, зокрема: вміст модифікатора – 2 % мас.; тривалість модифікування – 2 год; температура – 170 °С. Але ці умови можуть змінюватися у разі зміни марки вихідного бітуму. Встановлено, що дорожні бітуми, модифіковані катіонним латексом Butonal NS 198, відповідають існуючим вимогам до бітумів, модифікованих полімерами. Покращення основних показників модифікованих бітумів при введенні такого модифікатора залежно від його кількості та температури приготування свідчить про можливість регулювання його властивостей у виробничих умовах. На основі проведених досліджень встановлено, що катіонний латекс Butonal NS 198 можна використовувати для модифікування дорожніх нафтових бітумів з метою покращення їх експлуатаційних характеристик і, особливо, підвищення еластичності.

**Висновки.** Доказано ефективність модифікування дорожнього бітуму БНД 60/90, одержаного під час переробки українських парафінистих нафт, катіонним латексом Butonal NS 198. Встановлено, що введення в бітуми 2-6 % мас. таких модифікаторів підвищує твердість та теплостійкість бітумів, одночасно підвищуючи їх еластичність. Встановлено, що оптимальними параметрами процесу модифікації бітумів полімерним латексом Butonal є кількість модифікатора 2 % мас., температура 170°С, тривалість перемішування 2 год. Показано, що на основі товарного дорожнього бітуму БНД 60/90, одержаного під час переробки українських парафінистих нафт, і полімерного латексу Butonal NS 198 можна одержувати високоякісний бітум з підвищеною еластичністю та розширеним температурним інтервалом використання.

1. Малашенок Б. И. Опыт разработки и производства модифицированных битумов / Б. И. Малашенок // *Будівництво України*. – 2005. – № 3. – С.43–44. 2. Золотарьов В. О. Властивості полімербітумного в'язучого на основі сополімеру EVATAN / В. О. Золотарьов, А. В. Симонов // *Автошляховик України*. – 2001. – №3. – С. 32–35. 3. Золотарев В. А. Свойства битумов, модифицированных полимерами типа СБС / В. А. Золотарев // *Автошляховик України*. – 2003. – № 5. – С.25–27. 4. Повышение эффективности применения полимерно-битумных вяжущих на основе блок-сополимеров типа СБС / Л. М. Гохман, Е. М. Гурарий, А. Р. Давыдова и др. // *Автомоб. дороги*. – 2007. – № 6. – С. 43–44. 5. Sun Daguang. Investigation and improvement of storage stability of SBS modified asphalt / Sun Daguang, Lu Weimin // *Petrol. Sci. and Technol.* – 2003. – 21. – № 5–6. – P.901–910. 6. Федоров В. В. Модифицирование окисленного битума стирол-бутадиен-стирольными сополимерами различного строения / В. В. Федоров // *Ж. прикл. химии*. – 2006. – 79. – № 6. – С.1030–1034. 7. Властивості асфальтобетонів на основі бітумів, модифікованих полімерами / В. П. Шевченко, С. М. Романенко, О. Є. Ребенок [та ін.] // *Автошляховик України*. – 2003. – № 1. – С.27–28. 8. Використання модифікатора дорожніх бітумів “Мобіт” при будівництві асфальтобетонних покриттів / В. К. Жданюк, П. М. Логвиненко, В. В. Бойко [та ін.] //

*Автошляховик України. – 2003. – №3. – С.29–31. 9. Модификация нефтяных битумов полимерами / З. О. Сунгатова, Е. В. Мурузина, А. В. Мурафа [и др.] // Нефтехимия-99: V-я конф. по интенсификации нефтехимических процессов: тез. докл. – Нижнекамск: Изд-во “Нижнекамскнефтехим”, 1999. – Т.1. – С.114–115. 10. Moh. Al-Ameri. Modification of residual bitumen from Orhovytka oil by Butonal polymeric latexes / Moh. Al-Ameri, Hrynyshyn O., Khlibyshyn Y. // Chemistry & Chemical Technology. – 2013. – Vol.7. – №3. – P.323–326.*

УДК 541.128.13

**Р. В. Небесний, І. І. Шпирка, О. А. Петелька,  
В. В. Івасів, Ю. В. Дмитрук, Н. І. Лапичак**  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра технології органічних продуктів

## **ОДЕРЖАННЯ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ МЕТОДОМ АЛЬДОЛЬНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ НА $B_2O_3-P_2O_5-MoO_3-V_2O_5/SiO_2$ КАТАЛІЗАТОРІ В ГАЗОВІЙ ФАЗІ**

© Небесний Р. В., Шпирка І. І., Петелька О. А., Івасів В. В., Дмитрук Ю. В., Лапичак Н. І., 2015

Досліджено процес одержання акрилової кислоти альдольною конденсацією оцтової кислоти з формальдегідом у газовій фазі. Розроблено нові складні оксидні каталізатори для цього процесу. Досліджено вплив вмісту оксидів молібдену та ванадію на активність  $B_2O_3-P_2O_5-MoO_3-V_2O_5/SiO_2$  каталізатора в процесі одержання акрилової кислоти. Визначено кращий за співвідношенням цих оксидів каталізатор, з використанням якого можна досягти виходу акрилової кислоти 54,2 %. Встановлено вплив температури реакції на параметри процесу альдольної конденсації; визначено оптимальні умови одержання акрилової кислоти.

**Ключові слова:** акрилова кислота, гетерогенний каталіз, альдольна конденсація.

The process of acrylic acid obtaining by aldol condensation of acetic acid with formaldehyde in the gas phase has been investigated. New composite oxide catalysts for this process have been developed. The effect of molybdenum and vanadium oxides content on  $B_2O_3-P_2O_5-MoO_3-V_2O_5/SiO_2$  catalyst activity in the aldol condensation process has been determined. The best catalyst for the process providing the yield of acrylic acid equals 54.2 % has been found. The effect of the reaction temperature on parameters of the aldol condensation process has been determined; the optimal conditions of acrylic acid obtaining have been found.

**Keywords:** acrylic acid, heterogeneous catalysis, aldol condensation.

**Вступ.** Акрилова кислота (АК) є цінним продуктом у хімічній промисловості, світове виробництво якого становить понад 4 млн. тонн/рік. Основними сферами використання АК та її похідних є виробництво різноманітних полімерних матеріалів, суперабсорбентів, лакофарбової продукції тощо. Найпоширенішим методом виробництва АК є двостадійне окиснення пропілену через проміжну стадію утворення акролеїну. Цей метод добре зарекомендував себе з погляду як економічної ефективності, так і простого апаратурного оформлення. Проте при одержанні АК окисненням пропілену утворюється значна кількість різних побічних продуктів, зокрема CO та CO<sub>2</sub> [1]. Саме тому високою є актуальність розроблення та вдосконалення альтернативних методів одержання АК.