

ОДЕРЖАННЯ ІНДЕН-КУМАРОНОВИХ
СМОЛ ДЛЯ МОДИФІКАЦІЇ НАФТОВИХ
ДОРОЖНІХ БІТУМІВ

THE PRODUCTION OF INDENE-
COUMARONE RESINS FOR
MODIFICATION OF OIL ROAD-
BITUMEN

© 2014 Пиш'єв С.В., д.т.н.,
Гриценко Ю.Б.,
Никулишин І.Є., к.т.н., Гнатів З.Я.
(НУ «Львівська політехніка»)

Pyshyev S.V., Doctor of Technical Sciences,
Gritsenko Yu.B.,
Nykulyshyn I.Ye., PhD in technical sciences,
Gnativ Z.Ya. (NU "Lviv Polytechnic")

Визначено оптимальні умови переробки одного з побічних малотоннажних продуктів коксового виробництва (інден-кумаронової фракції) з метою одержання модифікатора нафтових бітумів. Модифіковані дорожні бітуми відповідають вимогам нормативних документів і характеризуються високими адгезійними властивостями.

The optimum conditions has been determined for processing of the one of the low-tonnage secondary products of cokemaking (indene-coumarone fraction) to obtain a modifier for petroleum bitumen. Modified bitumen corresponds to regulatory requirements and has a high adhesion properties.

Ключові слова: інден-кумаронова смола, бітум, модифікатор, температура розм'якшення, адгезія.

Keywords: indene-coumarone resin, bitumen, modifier, softening point, adhesion.

Вступ

Загальновідомо, що підвишити ефективність роботи коксохімічних підприємств можна внаслідок комплексного застосування побічних, в тому числі малотоннажних, продуктів, до яких відноситься іден-кумаронова фракція (важкий бензол). Вона отримується внаслідок перегонки фракцій сирого бензолу і кількість її становить лише близько 0,1 % від маси вихідного вугілля [1]. Проте при потужності коксохімічних підприємств України 22-25 млн. т/рік за сировиною річна кількість іден-кумаронової фракції може сягати 22-25 тис. т.

Згідно наявної на 2014 р. інформації, на сьогодні в Україні не випускається іден-кумаронова смола, оскільки її основний споживач – лакофарбова промисловість – перейшла на більш дешеві й ефективні загусники і плівкоутворювачі. Небажаним є використання іден-кумаронової фракції у якості розчинників або компонентів моторних палив через високий вміст у ній ароматичних і ненасичених сполук. Тому пошук нового застосування іден-кумаронової фракції є актуальним.

З іншого боку, в Україні дуже гострою і невирішеною є проблема будівництва, ремонту й експлуатації дорожніх покриттів. З кожним роком зростає кількість і тоннажність автомобільного транспорту, який чинить надзвичайно велике навантаження на шляхи, призводячи при

цьому до їх руйнування. Однією з причин цього явища є якість одного з компонентів автодоріг – нафтових бітумів. Пов'язано це з не з тим, що використовуються бітуми незадовільної якості (вони, в основному, відповідають вимогам сучасних нормативних документів), а з тим, що для влаштування сучасних автошляхів необхідно (особливо у верхніх шарах) використовувати модифіковані бітуми [2]. Немодифіковані бітуми дуже чутливі до змін температури, роблять дорожнє покриття нестійким до деформації при високих температурах і спричиняють розтріскування при низьких температурах, першочергово, в місцях руху важкого вантажного транспорту або в областях дії екстремальних температур. Модифіковані бітуми, в свою чергу, є пружними, еластичними, міцними і найменш чутливими до змін температури; вони збільшують термін служби дорожніх покриттів та збільшують безпеку і комфорт під час руху транспорту.

В Україні частка використання у дорожньому будівництві модифікованого бітуму складає лише 1-5 %. Однією з головних причин такого низького показника є надзвичайно висока вартість модифікаторів, які, в основному, є імпортованими продуктами. Тому актуальним є впровадження вітчизняних аналогів для модифікування в'язучого.

Аналіз літератури доводить, що інденкумаронова смола (ІКС) має добрі адгезійні та емульгуючі властивості [3], тому можна припустити що ця сполука буде успішно застосовуватися як модифікатор бітумів та бітумних емульсій.

Попередні дослідження [4] довели, що використання ІКС для модифікування бітумів дає змогу суттєво збільшувати адгезійні властивості бітумів, особливо при низьких температурах. Цілком логічним є використання при модифікації бітумів смол з високими температурами розм'якшення (t_p), що дозволить зменшити кількість модифікатора для досягнення необхідної t_p

готового продукту (модифікованого в'язучого).

В літературі описано достатньо багато методик одержання ІКС, наведено хімізм та механізм їх отримання у присутності кислотних каталізаторів [5]. Також у роботах [6-9] ґрунтовно описано методики одержання ІКС за радикальними механізмами у присутності різноманітних ініціаторів. Проте чіткі рекомендації стосовно залежностей між чинниками процесу та характеристиками сировини, їх оптимальних значень при потребі одержання ІКС з високою (100-140 °С) температурою розм'якшення (t_p) відсутні. Тому завданням досліджень, що описані у даній статті, було встановлення закономірностей отримання інденкумаронової смоли з t_p понад 100 °С з інденкумаронової фракції.

1. Експериментальна частина

1.1. Вихідні матеріали

Для одержання ІКС використовували інденкумаронову фракцію, відібрану на ПАТ «Ясинівський коксохімічний завод». Характеристика сировини подана у табл. 1.

Для одержання бітуму, модифікованого полімерами (БМП), використовувався нафтовий дорожній бітум БНД 60/90, відібраний на Львівській асфальтно-бітумній базі, детальна характеристика якого надана у роботі [4]. Бітум відповідав вимогам нормативних документів, за виключенням залишкової пенетрації.

Одержання ІКС здійснювали за присутності каталізаторів: сульфатна кислота, алюміній хлорид (безводний), рідкий комплекс на основі алюміній хлориду та тетрахлорид титану.

В якості модифікаторів (для порівняння ефективності ІКС) використовували промислові полімерні сполуки: термоеластопласт типу СБС Kraton D 1152 компанії Kraton Polimers та терполімер серії Elvaloy 4170 компанії DuPont.

Таблиця 1
Фракційний склад інден-кумаронової фракції (ІКФ)

Найменування показника	Значення показника
Характеристика розгонки:	температура, °С
- падіння першої краплі	125
- википає, %	
10	137
20	141
30	143
40	145
50	149
60	153
70	158
80	170
90	180
95	195
- кінець кипіння	210
Вміст ненасичених сполук, %	≥ 40

2.2. Методики проведення експериментів

ІКС одержували за двома методиками. Згідно методики 1 сировину піддавали попередній обробці, яка полягає в осушенні і видаленні піридинових основ за допомогою 72 %-ї сульфатної кислоти, що в свою чергу дозволяє зменшити витрату каталізатора та збільшити вихід і температуру розм'якшення ІКС. Підготовану сировину вмішували в реактор, фіксували умови процесу (тривалість і температуру, кількість каталізатора) та при перемішуванні проводили полімеризацію. Одержаний полімеризат промивали водою до нейтральної реакції. Непрореаговану сировину відганяли від ІКС вакуумною дистиляцією.

Згідно методики 2 сировину полімеризували без попереднього оброблення сульфатною кислотою.

БМП готували у наступній послідовності: відбирали необхідну кількість бітуму, розігрівали його до фіксованої температури, після чого додавали модифікатор і вмикали перемішування ($Re = 1200$). Модифікацію проводили

протягом однієї години. Перемішування бітуму та модифікаторів здійснювали за температур, наведених у [4]. Кількість полімеру визначали експериментально, виходячи з необхідності одержання БМП з температурою розм'якшення близько 52-54 °С (згідно ДСТУ Б В.2.7-135:2007 для бітумів, модифікованих полімерами, марки БМП 60/90-52 вона повинна становити не менше 52 °С).

Каталізатор на основі $AlCl_3$ (який представляв собою $AlCl_3$ /етил-ацетат/ксиліольний каталітичний комплекс у рідкій формі з молярним співвідношенням компонентів $AlCl_3/EA/КС = 1 : 0,5 : 2$) готували відповідно до методики, поданої у [10].

2.3. Аналіз сировини та продуктів

Фракційний склад сировини та одержання її окремих фракцій здійснювали перегонкою на апараті АРНС – 3 згідно [11]; температуру розм'якшення ІКС визначали за методом «кільце і куля» [12]. Вихід полімеризату визначали за результатами зважування сировини та ІКС.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Аналіз літератури дає змогу стверджувати, що синтез ІКС з вихідної сировини здійснюється за присутності каталізаторів. Чинниками, які можуть впливати на процеси каталітичної полімеризації, є кількість і природа каталізатора, фракційний склад сировини, температура і тривалість процесу. Нижче наведено результати вивчення впливу вищевказаних параметрів на полімеризацію ІКФ.

Першим етапом досліджень був вибір умов: визначення найбільш ефективного і, водночас, доступного каталізатора та встановлення доцільності попередньої перегонки вихідної інден-кумаронової фракції з метою одержання вторинної сировини з більшим вмістом схильних до полімеризації сполук. Одержані результати подано у табл. 2, 3.

Таблиця 2

Вплив фракційного складу на вихід і якість ІКС

Фракція, википає в межах, °С	Вихід, % від маси сировини	Вихід, % від маси ІКФ	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С
Методика № 1 (чинники: каталізатор H ₂ SO ₄ – 3 % за масою, температура – 20 °С, тривалість – 40 хв.)			
ІКФ (125-210)	15,78	15,78	42
140-190	18,27	13,79	46
Методика № 2 (чинники: каталізатор комплекс AlCl ₃ /EA/КС – 3 % за масою, температура – 80 °С, тривалість – 180 хв.)			
ІКФ (125-210)	33,5	33,5	62
140-190	38,0	28,69	86
170-210	52,7	10,54	101

Результати, наведені у табл. 2, дають змогу стверджувати, що полімеризація вужчих фракцій при застосуванні як низькоактивного каталізатора (H₂SO₄), так і високоактивного (AlCl₃/EA/КС) дозволяє збільшити вихід продукту (у розрахунку на сировину) та його температуру розм'якшення; при цьому в другому випадку зростання t_p становить 24-39 °С. Загалом, найвищий вихід полімеризату і t_p ІКС спостерігаються при використанні висококиплячої вузької фракції 170-210 °С. Проте вихід

цієї фракції (див. табл. 1) становить близько 20 %, а підвищений вміст ненасичених сполук призводить до значного екзоэффекту, що негативно впливає на можливість керування процесом. Окрім того, вихід смоли на первинну сировину (ІКФ) при застосуванні фракції 170-210 °С становить лише 10,54 %, тоді як у випадку полімеризації фракції 140-190 °С вихід ІКС у розрахунку на ІКФ зменшувався лише на 2-5 % порівняно з полімеризацією вихідної інден-кумаронової фракції.

Таблиця 3

Порівняння ефективності каталізаторів

Показник	Каталізатор			
	H ₂ SO ₄	AlCl ₃	AlCl ₃ /EA/КС	TiCl ₄
Методика № 1 (чинники: фракція 140-190 °С, концентрація каталізатора – 3 % за масою, температура – 20 °С, тривалість – 40 хв.)				
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	97	120	125
Вихід, % мас. на сировину	18,27	36,56	30,34	34,09
Методика № 2 (чинники: фракція 140-190 °С, концентрація каталізатора – 3 % за масою, температура – 80 °С, тривалість – 180 хв.)				
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	–	60	86	–
Вихід, % мас.	–	39,1	33,0	–

Як свідчать дані табл. 3, при застосуванні концентрованої H_2SO_4 (97 %) не вдається одержувати смолу з високою температурою розм'якшення, яка необхідна для отримання модифікованого бітуму. Застосування $AlCl_3$ комплексу на його основі та $TiCl_4$ дає змогу одержати ІКС з температурою розм'якшення на 14-79 °С вищою, аніж у випадку використання сульфатної кислоти. Зважаючи на високу гігроскопічність $AlCl_3$ (обводнений каталізатор різко втрачає активність) та відносну складність приготування комплексу $AlCl_3/EA/KC$, оптимальним серед випробуваних каталізаторів слід вважати титану тетрахлорид.

Необхідно зауважити, що використання попередньо обробленої сировини дає змогу навіть за нижчих температур отримати ІКС з вищою t_p , аніж у випадку полімеризації сировини без попереднього оброблення. Виходячи з вищесказаного, при вивченні впливу основних чинників на одержання ІКС використовували $TiCl_4$ і фракцію 140-190 °С; процес здійснювали за методикою № 1. Вплив одного чинника вивчали при фіксованих значеннях двох інших. Результати, одержані при зміні кількості каталізатора, наведено в табл. 4.

Таблиця 4

Вплив кількості каталізатора (чинники: температура – 20 °С, тривалість – 40 хв.)

Концентрація каталізатора, % за масою	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	Вихід ІКС, % від маси сировини
1,0	93	13,6
2,0	109	29,42
2,5	118	32,1
3,0	130	29,7
3,5	137	22,81

При збільшенні концентрації каталізатора зростає температура розм'якшення, а вихід смоли проходить через максимум. Близькою до оптимальної концентрації можна вважати 3 %, оскільки при такій кількості каталізатора

спостерігається висока температура розм'якшення при значному виході смоли.

Результати вивчення впливу температури на процес одержання ІКС наведені в табл. 5.

Таблиця 5

Вплив температури (чинники: каталізатор $TiCl_4$ – 3 % за масою, тривалість – 40 хв.)

Температура, °С	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	Вихід ІКС, % від маси сировини
10	128	22,4
20	130	29,7
30	127	33
40	124	37,2
50	117	42
60	115	45,5

Як видно з даної таблиці, при зростанні температури збільшується вихід смоли, проте зменшується температура розм'якшення. Пов'язане це, вірогідно, з тим, що при зрос-

танні температури процесу збільшується швидкість реакцій, утворюється більше центрів полімеризації, внаслідок чого зменшується молекулярна маса продуктів реакцій, а отже і

температура розм'якшення ІКС. Виходячи з вимоги одержання смоли з максимальною t_p при якомога більшому її виході, оптимальною температурою слід вважати 20-40 °С.

Результати досліджень впливу тривалості на процес наведено в табл. 6.

Як свідчать дані табл. 6, при зростанні тривалості збільшується вихід смоли, а температура розм'якшення проходить через незначний максимум, який припадає на 40 хв.

Пов'язане це з тим, що за вищих тривалостей процесу починають полімеризуватися сполуки менш реакційно здатні, ніж інден, стирол, кумарон, що і спричиняє утворення додаткової кількості полімерів (збільшується вихід продукту) з меншою молекулярною масою (зменшується t_p). Виходячи з вищенаведеного, за температури 40 °С оптимальною тривалістю слід вважати тривалість близько 40 хв.

Таблиця 6

Вплив тривалості (чинники: каталізатор $TiCl_4$ – 3 % мас., температура – 40 °С)

Тривалість, хв.	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	Вихід ІКС, % від маси сировини
5	114	31,85
20	120	34,97
40	124	37,2
80	120	41,96
120	120	43,11

За умов, що знаходяться у визначених оптимальних межах (каталізатор $TiCl_4$ – 3 %, температура 40 °С, тривалість – 40 хв.) було одержано ІКС з температурою розм'якшення

124 °С. На основі синтезованої смоли та промислових модифікаторів одержували бітуми, модифіковані полімерами, основні характеристики яких наведені в табл. 7.

Таблиця 7

Характеристики БМП

БМП	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	Розтяжність (дуктильність), $m \cdot 10^{-2}$ (см)	Зчеплення зі склом, %	Зчеплення зі склом після чотирьох циклів і чотирьох днів витримки, %
Б + 6,8 % ІКС	52	25	100	100
Б + 2 % Elvaloy 4170	54	39	85	61
Б + 2 % Kraton D 1192	53	33	91	44
Норма для БМП марки 60/90 - 52	≥ 52	≥ 25	75	–

Як видно з табл. 7, одержані зразки відповідають вимогам нормативних документів до адгезійних властивостей, температури розм'якшення за кільцем і кулею та дуктильності. Вони також мають високі адгезійні вла-

стивості, що забезпечує міцний зв'язок в'язучого з мінеральним матеріалом, а, отже, збільшуватиме довговічність дорожнього покриття. При використанні ІКС адгезійні властивості є значно кращими, ніж у випадку за-

стосування промислових модифікаторів, особливо після впливу низьких температур.

Висновки

1. Для одержання ІКС з високими t_p необхідно проводити попереднє оброблення сировини для осушення і видалення піридинових основ, що, своєю чергою, дозволяє зменшити витрату каталізатора та збільшити вихід і температуру розм'якшення ІКС.

2. Перед полімеризацією доцільно застосувати концентрування ненасичених сполук внаслідок відгонки порівняно вузьких фракцій з вихідної ІКФ (орієнтовно 140-190 °С).

3. При використанні $TiCl_4$ у процесі одержання ІКС вдається набути зразки, що характеризуються високими показниками виходу і температури розм'якшення.

4. Оптимальними значеннями основних чинників процесу є: каталізатор $TiCl_4$ – 3 %, температура – 20-40 °С. тривалість – 40 хв.

5. Внаслідок модифікації бітумів ІКС вдається одержувати БМП з відмінними адгезійними властивостями, які за температурою розм'якшення, дуктильністю та зчепленням зі склом відповідають вимогам нормативних документів.

6. ІКС можна вважати кращим модифікатором дорожніх бітумів, аніж промислові Elvaloy 4170 та Kraton D 1192, оскільки вона надає бітумам кращого прилипання до мінеральних поверхонь (особливо під час дії низьких температур) та є дешевшою за згадані промислові модифікатори.

Бібліографічний список

1. Братичак М.М. Хімія та технологія переробки вугілля [Підручник] / М.М.Братичак, С.В.Пиш'єв, М.І.Рудкевич. – Львів: Видавництво «Бескид Біт», 2006. – 272 с.

2. Акчурина Т.К. Особенности структуры и свойств модифицированных нефтяных битумов, используемых в технологии производства асфальтового бетона / Т.К.Акчурина,

В.В.Вовко, А.А.Котляревский, С.В.Дукьяница / Надежность и долговечность строительных материалов, конструкций и оснований фундаментов: Материалы 5 Междунар. научн.-техн. конфер., Волгоград, 23-24 апр., 2009. Ч.1. Волгоград: ВолгГАСУ, 2009. – С. 25-30.

3. Пушкаръев Ю.Н. Изучение свойств битумно-эластомерных композиций и покрытий на их основе / Ю.Н.Пушкаръев, Б.В.Куншенко // Труды одесского политехнического университета. – 2005. – № 1 (23). – С. 152.

4. Гриценко Ю.Б. Влияние природы полимера на свойства модифицированных битумов / С.В.Пиш'єв, Ю.Б.Гриценко, Ю.Я.Хлібинин, Г.М.Стран, Т.Коваль // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2014. – № 2 (64). – С. 4-8.

5. Соколов В.З. Инден-кумароновые смолы / В.З.Соколов. – М.: Металлургия, 1978. – 216 с.

6. Коляндр Л.Я. Об организации производства инден-кумароновых смол методом радикальной полимеризации / Л.Я.Коляндр, В.С.Андреева, Н.И.Ковалева [и др.] // Кокс и химия. – 1984. – № 6. – С. 29-34.

7. Коляндр Л.Я. Исследование процесса получения термопластичных смол из коксохимического сырья методом радикальной полимеризации / Л.Я.Коляндр, В.С.Андреева, Н.И.Ковалева. – Химическая технология. – 1982. – № 3. – С. 14-17.

8. Коляндр Л.Я. Совершенствование процесса получения инден-кумароновых смол / Лев Яковлевич Коляндр. – Кокс и химия. – 1980. – № 9. – С. 31-33.

9. А.с. 806691 СССР. Способ получения полимерной смолы / Л.Я.Коляндр, В.И.Шустиков, В.С.Андреева, Н.И.Ковалева [и др.]. Опубл. БИ. – 1981. – № 7.

10. Gnativ Z. Catalytic Cooligomerization of Styrene and Dicyclopentadiene: Yield and Properties Dependence on Reaction Mixture Composition / Z.Gnativ, I.Nylukyshyn, Z.Pikh,

T. Voronchak, A. Rypka // Chemistry & Chemical Technology. – 2014. – № 2. – Vol. 8. – P. 165-170.

11. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов / **Б.М. Рыбак** – М.: ГосНТИ Нефтяной и горно-топливной литературы, 1962. – 347 с.

12. Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару:

ГОСТ 11506-73: 2008 – ГОСТ 11506-65: 2008. – [Чинний від 1974-07-01]. – М.: Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, 2008. – 7 с.

Рукопис надійшов до редакції 26.10.2014