

Государственный университет "Львовская политехника"

На правах рукописи

Аль-Жолани Тофик
(Хашиминское Королевство Иордания)

УДК 661.123:6С5.637

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
СУЛЬФОКАТИОНИТОВ СУЛЬФИРОВАНИЕМ
НЕФТЯНОГО ЭКСТРАКТА-АСФАЛЬТА

Специальность: 05.17.07 - Химическая технология
топлива и газа

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Львов - 1996

Диссертацией является рукопись.

Работа выполнена на кафедре химической технологии переработки нефти и газа Государственного университета "Львовская политехника"

Научный руководитель: академик УНГА, доктор технических наук, профессор Антонишин Василий Иванович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор Берлин Адольф Абрамович

кандидат технических наук, доцент Тушницкий Орест Петрович

Ведущая организация: УкрНИИП "МАСМА"

Защита состоится: "10" Марта 1995 г. на заседании специализированного ученого совета Д 068.36.03 при Государственном университете "Львовская политехника" по адресу: 290646, Львов-13, пл.св.Юра, 3/4, корп.8, ауд.339.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного университета "Львовская политехника" по адресу: г.Львов-13, ул.Профессорская, 1.

Автореферат разослан "7" Февраля 1995 г.

Ученый секретарь
специализированного ученого
совета Д 068.36.03, доктор
химических наук, профессор

Р.М.Жизневский

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00777415 (V)

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время производство ионитов базируется на дефицитном и дорогом сырье (стирол, дивинилбензол, бутадиев, фенолы, альдегиды, органические кислоты и др.). Такие иониты имеют высокую стоимость. В связи с этим проблема получения ионообменных материалов из доступных природных соединений приобретает особую значимость и требует неотложного решения.

В данной работе проблема недорогих ионитов решается за счет использования для их производства доступного и сравнительно дешевого нефтяного сырья - экстракта-асфальта (побочного продукта производства масел). Сульфокатиониты, полученные из данного вида сырья, наряду с сульфуголем, являются наиболее дешевыми. По качеству превосходят сульфуголь и приближаются к синтетическим ионитам.

Из экстракта-асфальта (ЭА)^{*}, а также из ЭА и вторичных сырьевых ресурсов (резины, древесных опилок), содержащих природные и синтетические высокомолекулярные соединения получены новые виды сульфокатионитов, обладающих хорошими ионообменными свойствами, которые могут быть использованы для умягчения и обессоливания воды и для других технологических целей.

Работа является составной частью научного направления кафедры ХТНГ по теме "Разработка научных основ получения высокооктановых компонентов моторных топлив, поверхностно-активных веществ, мономеров и вспомогательных материалов с нефтяного и газового сырья", которая координируется научными советами по нефтехимии НАН Украины, Госкомитетом Украины по науке и технологиям и включена в национальную научно-техническую программу "Нефтепереработка и нефтехимия 1992-2010" (№ госрегистрации 01870095012).

Цель работы является создание научных основ технологии получения сульфокатионитов из нефтяного экстракта-асфальта и вовлечение в производство сульфокатионитов вторичных сырьевых ресурсов, содержащих природные и синтетические высокомолекулярные соединения.

Научная новизна. Разработаны научные основы технологии получения сульфокатионитов из ЭА и вторичных сырьевых ресурсов (изношенная резина и древесные опилки) путем их отверждения обработкой серной кислотой при нагревании и сульфированием отвержденных продуктов олеумом.

Установлено влияние технологических факторов на процесс отверждения ЭА и образование пор в зернах твердого продукта, а также

* Расшифровка принятых в тексте сокращений приведена на стр.24.

сульфирования отвержденного ЭА с образованием полисульфокислот, обладающих ионообменными свойствами. Выяснен химизм превращения компонентов ЭА в процессе сульфирования.

Впервые исследовано отверждение ЭА сополиконденсацией с фурфуролом в присутствии серной кислоты и получения из сополиконденсата сульфопродукта, обладающего ионообменными свойствами.

Изучены условия получения сульфокатионита из ЭА модифицированного олигомерами терморастворенной резины.

Исследован процесс получения нового вида сульфокатионита совместным сульфированием ЭА и предварительно сульфированных древесных опилок.

Практическая ценность работы. Разработаны основы технологии и технологическая схема процесса получения недорогих сульфокатионитов из доступного нефтяного сырья – ЭА, являющегося побочным продуктом производства масел, а также вторичных сырьевых ресурсов – изношенной резины и древесных опилок. Определены оптимальные условия получения сульфокатионитов и показана их эффективность как ионообменных материалов.

Полученные результаты исследований являются базой для разработки технологического регламента для проектирования опытно-промышленной установки производства сульфокатионитов из остаточного нефтяного сырья.

Вовлечение в производство сульфокатионитов из ЭА изношенной резины, древесных опилок и отработанной серной кислоты, в следствие их утилизации, наряду с ощутимым экономическим эффектом обеспечит значительный экологический эффект.

Автор защищает научные основы технологии получения сульфокатионитов из ЭА и вторичных сырьевых ресурсов (изношенной резины, древесных опилок) воздействием на исходное сырье серной кислотой, олеумом, модификацией исходного сырья термообработкой, термохимическим растворением резины и сополиконденсацией с фурфуролом, в том числе:

- направление и глубину протекания реакций при взаимодействии ЭА с сульфлирующим агентом и условия отверждения органической массы;
- влияние технологических факторов на глубину протекания реакций сульфирования, окисления и уплотнения в процессах отверждения и сульфирования ЭА;
- влияние ограниченной термодеструкции ЭА на качество сульфопродуктов как сульфокатионитов;
- отверждение ЭА сополиконденсацией с фурфуролом и получение из сополиконденсата сульфокатионита;

- получение сульфокатионита из ЭА, модифицированного олигомерами терморастворенной резины;
- получение нового вида сульфокатионита путем совместного сульфирования ЭА с предварительно сульфированными древесными опилками;
- качество полученных сульфокатионитов, как сульфокатионитов.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на научно-технических конференциях Львовского политехнического института в 1991-1993 г.г., а также на научно-практической конференции "Состояние и перспективы развития нефтепереработки и нефтехимии на Украине", Львов, 1994 г.

Публикации. Основное содержание работы изложено в 6 научных статьях и тезисах доклада научно-практической конференции.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 10 разделов, выводов и списка использованной литературы из 174 наименований. Работа изложена на 198 страницах машинописного текста, содержит 27 рисунков и 40 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первом разделе диссертации приведен краткий литературный обзор, в котором сделан анализ современного представления о химическом составе и реакционной способности высокомолекулярных соединений нефти и получения из них ионитов. Обоснованы цель и задачи исследования, а также пути их решения.

Во втором разделе описаны методы ведения эксперимента, анализа исходного сырья и полученных продуктов, а также обоснован выбор объекта исследования. Для исследования использованы стандартные и оригинальные химические методы исследования нефтяного сырья, сульфопродуктов и сульфокатионитов, ИК-спектральный и дериватографический методы анализа.

В качестве объекта исследования для получения сульфокатионитов выбран ЭА, являющийся побочным продуктом процесса очистки масел парными растворителями (пропан и смесь фенола с крезолом). ЭА характеризуется такими физико-химическими показателями: плотность - $1,030 \text{ г/см}^3$, молекулярная масса - 824, температура размягчения - 39°C , растяжимость при 25°C - более 90 см, пенетрация при 25°C - $8,0 \times 0,1 \text{ мм}$, содержание золы - 0,14%, содержание серы - 3,7%, коксуемость - 11,7%; групповой компонентный состав, %: асфальтены - 12,2, смолы - 32,8, масла - 55,0; групповой углеводородный состав масел, %: I группа аренов - 53,8, II группа аренов - 27,4, III группа аренов - 18,8.

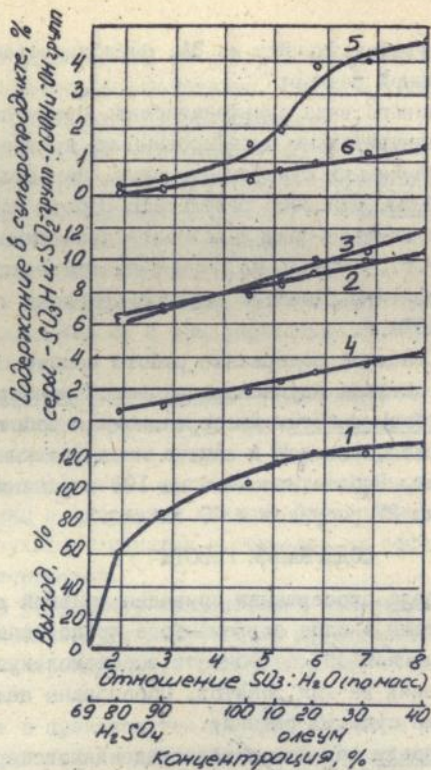


Рис. I. Влияние отношения $SO_3:H_2O$ в сульфорирующем агенте при сульфировании ЗА на выход нерастворимого сульфопродукта (I) и содержание в нем серы (2), сульфо- (3), сульфоно- (4), карбоксильных (5) и фенольногидроксильных (6) групп.

В качестве сульфорирующих агентов использовали серную кислоту и олеум квалификации "ч", а также отработанную серную кислоту (ОСК) процесса сернокислотной очистки жидких парафинов (содержание, %: H_2SO_4 - 84,0, вода - 12,7, сульфокислоты - 1,6, органические вещества - 1,7) и технический олеум.

В третьем разделе исследовано глубокое сульфирование ЗА в направлении образования твердых полисульфокислот.

При температуре $100^{\circ}C$ и соотношении ЗА:сульфорирующий агент равном 1:1, полное отверждение ЗА в твердый сульфопродукт имеет место при сульфировании серной кислотой 95%-ой концентрации и выше (рис. I).

Очень интенсивно отверждается ЭА при использовании в качестве сульфидирующего агента олеума с содержанием 10-40% свободного SO_3 .

В процессе сульфирования и отверждения ЭА в структуру твердого сульфопродукта внедряются сульфо-, сульфоно-, карбоксильные и фенольногидроксильные группы. Увеличение отношения $SO_3:H_2O$ в сульфидирующем агенте способствует углублению сульфирования и окисления ЭА.

На основании балансовых опытов сульфирования ЭА и, выделенных из него асфальтенов, смол и масел, 95%-ой серной кислотой и 20%-ым олеумом установлено направление и глубину протекания реакций сульфирования и окисления.

Из всего количества серной кислоты, участвующей в процессе сульфирования, на образование сульфо- и сульфоногрупп расходуется соответственно 4,0-5,5 и 1,3-2,0% (в пересчете на общее содержание SO_3 в кислоте). Расход серной кислоты на образование сульфогрупп в 2,6-2,9 раза больше, чем на образование сульфоногрупп. Из общего количества SO_3 , содержащегося в олеуме, на образование сульфогрупп расходуется 6,9-8,6%, а на образование сульфоногрупп - 2,4-2,9%.

В процессе сульфирования ЭА и его компонентов из общего количества SO_3 , содержащегося в серной кислоте и олеуме, соответственно 16,5-19,8% и 43,7-45,2% превращается в SO_2 . На реакции окисления расходуется в 2,1 и 4,8 раза больше серной кислоты и олеума, чем на сульфирование. Остальное количество серной кислоты и олеума разбавляется реакционной водой и не участвует в реакциях.

Распределение кислорода, содержащегося в серной кислоте и олеуме, израсходованного на реакции окисления, показано в табл. I.

Из сопоставления величин соотношения количества г-атомов кислорода экспериментальных (0,88-0,97) и теоретических (1,0-1,67 для деструктивного окисления алкильных заместителей и периферийных циклоалкановых колец до карбоксильных групп и 2 при окислении этих структур до фенольногидроксильных групп) следует, что в процессе сульфирования ЭА и его компонентов образуется больше реакционной воды, чем может выделиться только при деструктивном окислении алкильных заместителей и периферийных циклоалкановых структур. Поэтому при сульфировании ЭА, наряду с реакциями деструктивного окисления, имеют место реакции окислительного дегидрирования шестичленных цикланов до аренов и окислительной конденсации асфальтенов, смол, масел и их промежуточных продуктов сульфирования.

Химические превращения асфальтенов, смол, масел при взаимодействии с сульфидирующим агентом протекают по следующим направлениям:

Таблица I. Баланс кислорода, израсходованного в процессе сульфирования ЭА и его компонентов серной кислотой и олеумом.

| Исходное сырье и его компоненты | Израсходовано O ₂ в г/100 г сырья на образование | | | | | | Содержание O ₂ в кислоте и олеуме, г/100 г сырья | Соотношение г-атомов кислорода в CO ₂ и реакционной воде |
|---|---|-----------|----------------------|--------------------------------------|---|----------------------|---|---|
| | групп -COOH | групп -OH | газа CO ₂ | реакционной воды и др. при окислении | реакционной воды при разложении кислоты | газа SO ₂ | | |
| Сульфирование 95%-ой H ₂ SO ₄ | | | | | | | | |
| ЭА | 2,57 | 0,57 | 1,24 | 1,37 | 5,75 | 11,50 | 23,0 | 0,90 |
| Масла | 2,83 | 0,44 | 1,37 | 1,55 | 6,15 | 12,30 | 24,64 | 0,88 |
| Смолы | 2,32 | 0,75 | 1,18 | 1,30 | 5,55 | 11,10 | 22,20 | 0,91 |
| Асфальтены | 1,80 | 0,86 | 1,22 | 1,28 | 5,11 | 10,22 | 20,49 | 0,95 |
| Сульфирование 20%-ым олеумом | | | | | | | | |
| ЭА | 3,45 | 1,22 | 5,05 | 5,53 | 15,25 | 30,50 | 61,00 | 0,91 |
| Масла | 3,47 | 1,00 | 5,20 | 5,78 | 15,45 | 30,90 | 61,80 | 0,89 |
| Смолы | 3,42 | 1,45 | 5,04 | 5,22 | 15,12 | 30,25 | 60,50 | 0,96 |
| Асфальтены | 3,30 | 1,52 | 4,99 | 5,12 | 14,92 | 29,85 | 59,70 | 0,97 |

1. Основная реакция сульфирования сопровождается замещением в ароматических конденсированных структурах атомов водорода сульфогруппой с образованием сульфо- и полисульфокислот.

2. Последовательные реакции сульфообразования осуществляются при взаимодействии двух молекул асфальтено-, смоло-, маслосульфокислот или молекул асфальтенов, смол и масел с соответствующими сульфокислотами, а также образованием сульфонных мостиков между отдельными полициклическими фрагментами внутри сложных молекул.

3. Параллельно сульфированию протекает окислительно-восстановительный процесс, следствием которого является восстановление серной кислоты и триоксида серы, с одной стороны, и окисление органической массы, с другой. При восстановлении серной кислоты и триоксида серы образуется диоксид серы и свободный кислород, который участвует в реакциях окисления органической массы по нескольким направлениям:

а) деструктивное окисление в молекулах асфальтенов, смол, ма-

сел и их сульфопроизводных алкильных заместителей и периферийных циклоалкановых колец с образованием карбоксильных и фенольногидроксильных групп, и выделением CO_2 и воды;

б) окислительное дегидрирование циклоалкановых фрагментов до аренов;

в) окислительная конденсация асфальтенов, смол, масел и их сульфопроизводных с образованием продуктов уплотнения трехмерной структуры.

В четвертом разделе изучены условия образования твердых пористых сульфопродуктов, обладающих ионообменными свойствами.

Пористость катионитов определяет их кинетические свойства. При взаимодействии ЗА с ОСК происходит газовыделение (SO_2 , CO_2 , водяные пары). Интенсивное газовыделение в процессе сульфирования, окисления и затвердевания органической массы способствует увеличению ее пористости (табл. 2). Во время затвердевания сульфомассы пористость фиксируется и образуется нерастворимая матрица, в определенных точках которой фиксированы ионообменные группы.

Таблица 2. Влияние условий отверждения ЗА на пористость отвержденного продукта и обменную емкость сульфопродукта. (Условия сульфирования отвержденного продукта: $T=100^\circ\text{C}$, $\text{KO}=20\%$, $\text{PO}=3$ г/г, $\text{Br}=0,5$ ч)

| Условия отверждения | | Отвержденный ЗА | | | СЭЕ сульфопродукта по 0,1 н раствору CaCl_2 |
|-------------------------------|-----------------|---------------------------------------|--|---------------|--|
| температура, $^\circ\text{C}$ | расход ОСК, г/г | истинная плотность, г/см ³ | кажущаяся плотность, г/см ³ | пористость, % | |
| 130 | 1 | 1,190 | 1,023 | 14,1 | 0,91 |
| 130 | 2 | 1,263 | 1,025 | 18,9 | 1,10 |
| 170 | 1 | 1,254 | 1,133 | 25,6 | 1,28 |
| 170 | 2 | 1,310 | 0,916 | 30,1 | 1,34 |
| 200 | 1 | 1,280 | 0,845 | 34,0 | 1,46 |
| 200 | 2 | 1,321 | 0,827 | 37,4 | 1,60 |

Отвержденный продукт без пор в объеме практически не сульфировается, а поэтому сульфопродукт имеет небольшую обменную емкость. Увеличение пористости влечет за собой углубление сульфирования отвержденного продукта и соответственно повышение обменной емкости сульфопродукта, а также улучшению его кинетических свойств ионообмена. Для получения качественного сульфокатионита необходимо использовать отвержденный ЗА с объемом пор не менее 34%. Такой продукт образуется при обработке ЗА ОСК в таких условиях: температура 200°C ,

соотношение ЭА:ОСК = 1:1-1,5 и продолжительности 15 мин.

После досульфирования отвержденного продукта олеумом образуется сульфопроduct, обладающий ионообменными свойствами (рис.2). Сульфопроduct с высокой обменной емкостью получается в процессе сульфирования отвержденного ЭА в таких оптимальных условиях: температуре 100°C, удельном расходе 20%-го олеума 3 г/г и продолжительности 90-120 мин. СОЕ полученного сульфопроductа составляет: по 0,1 н раствору КОН - 3,57, по 0,5 н раствору CH_3COONa - 2,80 и по 0,5 н раствору NaCl - 1,67 мг-экв/г.

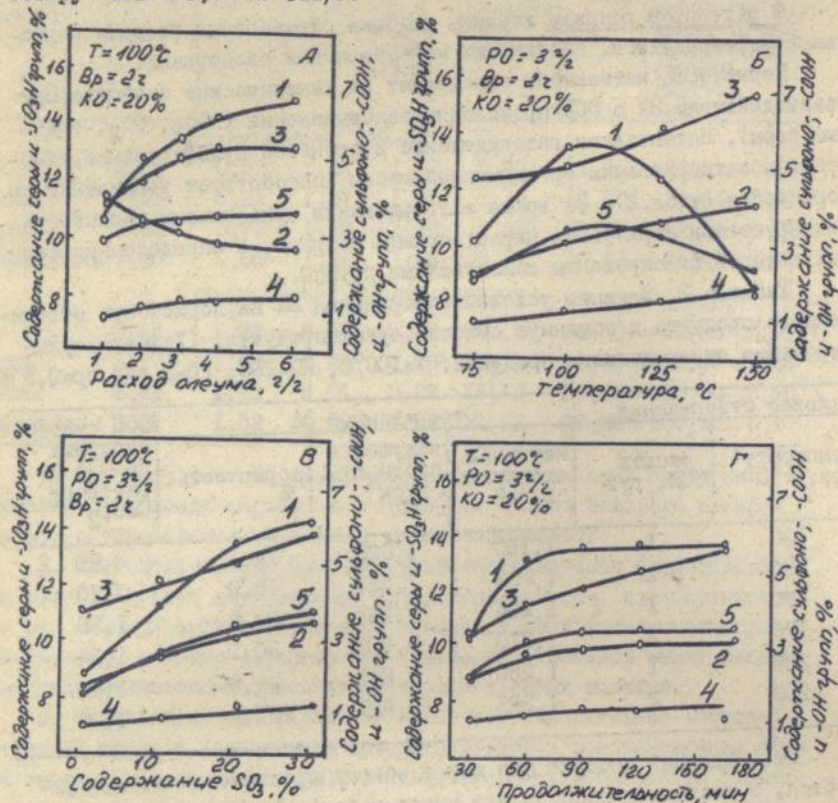


Рис.2. Влияние расхода олеума (А), температуры (Б), содержания SO_3 в олеуме (В) и продолжительности сульфирования (Г) отвержденного ЭА на изменение содержания в сульфопроductе сульфо- (1), сульфоновых (2), карбоксильных (3), фенольно-гидроксильных (4) групп и серы (5).

По величине обменной емкости сульфопродуктов компоненты, выделенные из ЗА, располагаются в ряд: асфальтены > смолы > масла, а компоненты масел: III группа аренов > II группа аренов > I группа аренов. На основании этого сделано заключение, для получения сульфопродуктов с высокой СОВ необходимо использовать сырье с большим содержанием асфальтенов при минимальном содержании в нем масел. Наличие в ЗА определенного количества масел и смол способствует увеличению механической прочности зерен сульфопродукта.

Пятый раздел работы посвящен исследованию остатков термообработки ЗА в качестве сырья для получения сульфокатионитов.

Изменение компонентного состава ЗА в процессе термообработки (конечная температура нагрева ЗА 360–440°C) показано на рис.3. В процессе термообработки ЗА имеет место превращение компонентов по схеме: масла → смолы → асфальтены → карбены → карбоиды.

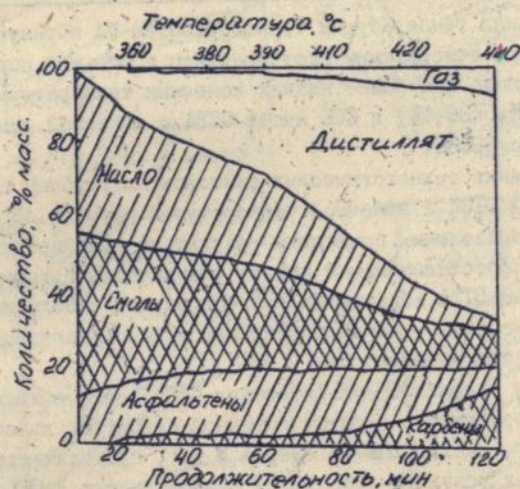


Рис.3. Суммарный баланс и изменение состава продуктов в процессе термообработки ЗА.

Остатки термообработанных ЗА (ТЗА) отверждали ОСК, а полученные отвержденные остатки термообработанных ЗА (ОТЗА) сульфировали олеумом в тех же условиях, что ЗА. Все ТЗА (конечная температура термообработки 360, 390, 420 и 440°C) отверждаются в присутствии ОСК так же хорошо, как и ЗА.

Наибольшее количество серы, сульфо-, карбоксильных и фенольногидроксильных групп содержится в ОТЗА, полученном из ТЗА с конеч-

ной температурой нагрева до 390°C, что обусловлено небольшим содержанием в нем карбенов и карбонидов (табл.3).

Таблица 3. Сульфирование отвержденных остатков ТЭА. (Условия: PO = 3 г/г, KO=20%, T=100°C, Vr=2 ч)

| Температура термообработки ЭА, °С | Выход сульфопродукта, % на ОТЭА | Сульфопродукт из ОТЭА | | | Содержание серы, % |
|-----------------------------------|---------------------------------|-----------------------|------------------------|---|--------------------|
| | | СОЕ, мг-экв/г | | | |
| | | по 0,1 н раствору KOH | по 0,5 н раствору NaCl | по 0,5 н раствору CH ₃ COONa | |
| 360 | 119,6 | 2,76 | 1,71 | 2,30 | 11,1 |
| 390 | 121,1 | 3,04 | 1,90 | 2,57 | 15,4 |
| 420 | 118,6 | 2,06 | 1,29 | 1,76 | 10,4 |
| 440 | 116,0 | 1,69 | 0,99 | 1,50 | 8,0 |

При повышенных температурах термообработки ЭА образуются остатки, которые при отверждении дают продукты с меньшей пористостью, чем ОТЭА, полученные при более низких конечных температурах. Наибольшую пористость (39,0%) и СОЕ имеет ОТЭА с конечной температурой нагрева ЭА до 390°C.

Изучено влияние технологических факторов на глубину сульфирования и окисления ОТЭА с конечной температурой нагрева до 390°C (рис.4). Для сопоставления приведены результаты сульфирования отвержденного ЭА. Сопоставительный анализ результатов сульфирования показывает, что из ОТЭА образуются сульфопродукты с большей СОЕ по сульфогруппам и меньшей - по карбоксильным и фенольногидроксильным группам, чем из отвержденного ЭА.

Оптимальными условиями сульфирования ОТЭА, обеспечивающими получение сульфопродукта с высокой обменной емкостью, являются: температура 100°C, расход 20%-го олеума 3 г/г, продолжительность 90-120 мин. В этих условиях образуется сульфопродукт с СОЕ: по 0,1 н раствору KOH - 3,04, по 0,5 н раствору CH₃COONa - 2,57, по 0,5 н раствору NaCl - 1,90 мг-экв/г.

В шестом разделе изучено отверждение ЭА сополиконденсацией с фурфуролом и сульфирование сополиконденсата с получением сульфопродукта, обладающего ионообменными свойствами.

В кислой среде (в присутствии серной кислоты) ЭА вступает во взаимодействие с фурфуролом, образуется твердый сополиконденсат (СПК). При температуре 80-100°C реакция протекает в течение 30-60 с.

СПК непористой структуры сульфурится неглубоко и из него образуется сульфопродукт с низкой СОЕ. С повышением расхода фурфурола сополиконденсация со шивкой структуры СПК углубляется (табл.4). Увеличение расхода фурфурола более 0,6 г/г ЭА и повышение температуры выше 80°C уже не оказывает существенного влияния на отвержденные ЭА.

В процессе сополиконденсации протекают параллельные реакции сульфирования, что подтверждается наличием в СПК серы и сульфогрупп.

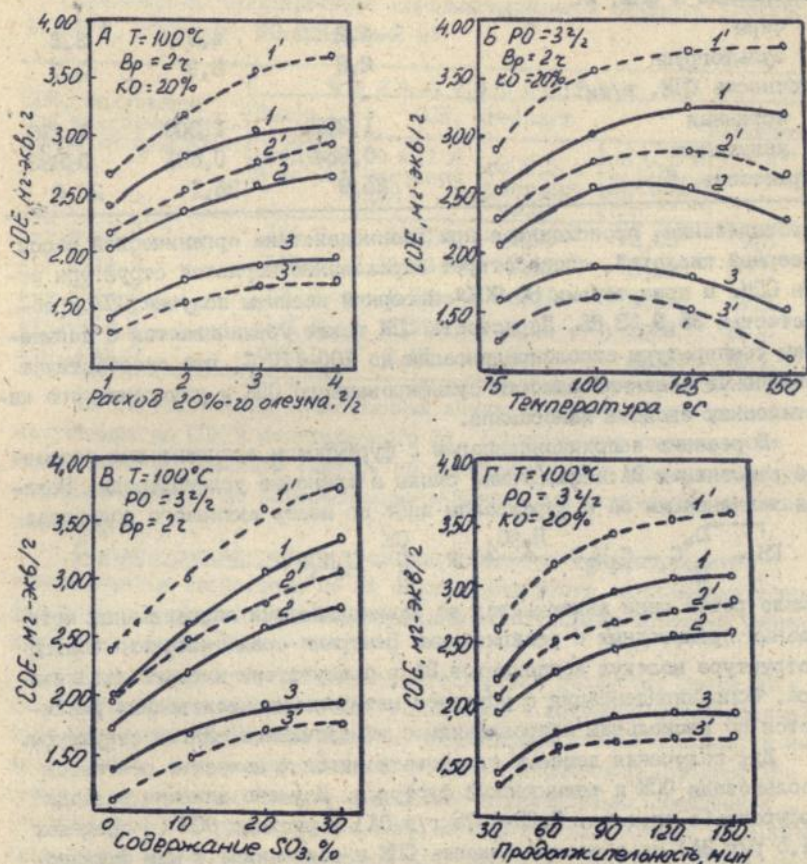


Рис.4. Зависимость СОЕ сульфопродукта от расхода олеума (А), температуры (Б), содержания SO_2 в олеуме (В), и продолжительности (Г) в процессе сульфирования ОТЭА.

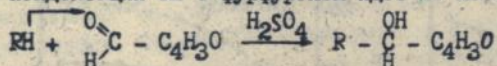
1 - СОЕ по 0,1 н раствору KOH ; 2 - СОЕ по 0,5 н раствору CH_3COONa ; 3 - СОЕ по 0,5 н раствору NaCl ; 1', 2', 3' - то же для отвержденного ЭА.

Таблица 4. Влияние расхода фурфурола на сополиконденсацию ЗА и структурообразование СПК. (Условия: $R_{H_2SO_4} = 1$ г/г ЗА, $K_{H_2SO_4} = 90\%$, $T=80^\circ C$, $V_p=0,5$ ч)

| Показатели | Расход фурфурола, г/г ЗА | | |
|------------------------------------|--------------------------|-------|-------|
| | 0,3 | 0,6 | 0,9 |
| Выход СПК, % на ЗА и фурфурол | 103,9 | 104,9 | 105,4 |
| Выход золь-фракции, % на СПК | 35,5 | 11,6 | 10,6 |
| Содержание в СПК, %: | | | |
| серы | 4,2 | 4,0 | 3,8 |
| сульфо групп | 2,8 | 3,9 | 3,7 |
| Плотность СПК, г/см ³ : | | | |
| истинная | 1,287 | 1,300 | 1,298 |
| кажущаяся | 0,954 | 0,831 | 0,805 |
| Пористость, % | 25,9 | 36,1 | 38,0 |

Газовыделение, происходящее при взаимодействии органической массы с серной кислотой, способствует образованию пористой структуры зерен СПК. В присутствии 80-90%-ой серной кислоты получен СПК с пористостью 35,9-38,8%. Пористость СПК также увеличивается с повышением температуры сополиконденсации до 100-110°C, что способствует увеличению обменной емкости сульфированного СПК и улучшению его кинетических свойств ионообмена.

В реакцию сополиконденсации с фурфуролом вступают все составные компоненты ЗА: асфальтены, смолы и ареновые углеводороды. Реакция конденсации ЗА с фурфуролом идет по месту активного водорода:



Начало роста цепи заключается во взаимодействии образованных метилольных производных с реакционными центрами ароматического кольца в структуре молекул компонентов ЗА в присутствии кислого катализатора. Сополиконденсация с участием метилольных производных развивается по нескольким направлениям с образованием шитой структуры.

Для получения дешевых сульфокатионитов в качестве реагентов использовали ОСК и технический фурфурол. Изучено влияние расхода фурфурола (в пределах 0,25-0,75 г/г ЗА) и расхода ОСК (в пределах 1-1,5 г/г ЗА) на обменную емкость СПК и содержание в нем функциональных (сульфо-, сульфоно-, карбоксильных и фенольногидроксильных) групп. Отверждение ЗА сополиконденсацией с фурфуролом следует про-

водить в таких оптимальных условиях: соотношение ЗА:фурфурол:ОСК = 1:0,5:1,5 (по массе) и температуре 100°C. Полученный в этих условиях СПК имеет пористую структуру.

СПК подвергали сульфированию олеумом (табл.5). Исходя из расхода фурфурола и ОСК, а соответственно и стоимости сульфопродукта, наиболее целесообразно для его получения использовать сырьевую смесь, в которой соотношение ЗА:фурфурол:ОСК равно 1:0,5:1,5.

Таблица 5. Сульфирование сополиконденсатов олеумом. (Условия: T=100°C, PC=3 г/г, КО=20%; Вр=2 ч)

| СПК, полученный при массовом отношении ЗА:фурфурол:ОСК | Сульфопродукт | | | | Содержание серы, % |
|--|--------------------------------|-----------------------|------------------------|---|--------------------|
| | Выход сульфопродукта, % на СПК | СОЕ, мг-экв/г | | | |
| | | по 0,1 н раствору KOH | по 0,5 н раствору NaCl | по 0,5 н раствору CH ₃ COONa | |
| 1:0,25:1,5 | 116,7 | 2,51 | 1,75 | 2,00 | 9,8 |
| 1:0,50:1,5 | 119,5 | 2,88 | 1,98 | 2,30 | 10,0 |
| 1:0,75:1,5 | 120,0 | 2,94 | 2,01 | 2,33 | 9,4 |
| 1:0,50:2,0 | 121,1 | 2,99 | 2,06 | 2,50 | 10,0 |
| 1:0,50:1,0 | 117,0 | 2,50 | 1,74 | 2,01 | 9,2 |

Из сопоставления качественных показателей сульфопродуктов, полученных из СПК и отвержденного ЗА, следует, что первые имеют более высокую обменную емкость по сульфогруппам и намного меньшую обменную емкость по карбоксильным и фенольногидроксильным группам, чем вторые.

Седьмой раздел работы посвящен получению сульфопродуктов с ионообменными свойствами из ЗА модифицированного олигомерами, термо-растворенной резины. Для исследований использовали товарную резиновую крошку марки РД.

Термохимическому растворению подвергали различные смеси ЗА и резиновой крошки (табл.6). При увеличении в исходной смеси количества резиновой крошки изменяется компонентный состав остатка, в нем кроме масел, смол и асфальтенов, появляется олигомер (продукт деструкции каучука) и большое количество нерастворимых соединений (технический углерод и другие твердые компоненты, которые содержатся в резине). Молекулярная масса олигомеров (8770-6350) уменьшается с увеличением в исходной сырьевой смеси количества резины, при этом также происходит уменьшение молекулярной массы масел, смол и асфальтенов за счет разбавления остатков термообработки ЗА низкомолекулярными продуктами деструкции каучука.

Таблица 6. Термохимическое растворение резиновой крошки в ЭА.
(Условия: $T_k = 340^\circ\text{C}$, $V_r = 1$ ч)

| Содержание резины в смеси, % | Выход, % на смесь | | | Компонентный состав остатка, % | | | | |
|------------------------------|-------------------|-----------|---------|--------------------------------|-------|------------|----------|--------------------------|
| | газ | дистиллят | остаток | масла | смолы | асфальтены | олигомер | нерастворимые соединения |
| 0,0 | 0,3 | 4,3 | 95,4 | 51,3 | 34,0 | 14,0 | - | 0,7 |
| 33,3 | 2,3 | 9,0 | 88,7 | 38,3 | 25,3 | 10,5 | 13,0 | 12,9 |
| 42,8 | 2,6 | 10,3 | 87,1 | 34,8 | 23,2 | 9,5 | 16,7 | 15,8 |
| 50,0 | 3,3 | 13,7 | 83,0 | 31,3 | 21,3 | 8,5 | 19,5 | 19,4 |
| 60,0 | 6,3 | 26,2 | 67,0 | 24,3 | 16,9 | 6,6 | 23,5 | 28,7 |

ЭА модифицированный олигомерами терморастворенной резины (ЭАР) подвергали отверждению в тех же условиях, что и ЭА. В связи с тем, что нерастворимые соединения, содержащиеся в ЭАР, являются неактивным компонентом в сульфопродукте, параллельно отверждали ЭАР очищенные от нерастворимых соединений (ЭАРО). ЭАР и ЭАРО в присутствии ОСК так же хорошо отверждаются, как и ЭА.

Таблица 7. Сульфирование отвержденных ЭАР, ЭАРО и термообработанного ЭА (условия: $T=100^\circ\text{C}$, $PO=3$ г/г; $KO=20\%$, $V_r=2$ ч)

| Э А Р (количество резины в исходном ЭА, %) | Сульфопродукт | | | | | Содержание серы, % |
|---|--------------------------|-----------------------|---|------------------------|--------------------|--------------------|
| | Выход продукта, % на ЭАР | СОЕ, мг-экв/г | | | Содержание серы, % | |
| | | по 0,1 н раствору KOH | по 0,5 н раствору CH_3COONa | по 0,5 н раствору NaCl | | |
| ЭАР неочищенный | | | | | | |
| ЭАР-1 (33,3) | 118,7 | 2,57 | 2,23 | 1,72 | 11,7 | |
| ЭАР-2 (42,8) | 119,1 | 2,49 | 2,11 | 1,69 | 11,8 | |
| ЭАР-3 (50,0) | 118,5 | 2,33 | 2,09 | 1,58 | 11,6 | |
| ЭАР-4 (60,0) | - | - | - | - | - | |
| ЭАР очищенный от нерастворимых соединений | | | | | | |
| ЭАРО-1 (33,3) | 120,6 | 2,96 | 2,57 | 1,98 | 12,6 | |
| ЭАРО-2 (42,8) | 120,0 | 2,81 | 2,51 | 2,01 | 12,9 | |
| ЭАРО-3 (50,0) | 119,0 | 2,91 | 2,60 | 1,96 | 12,8 | |
| ЭАРО-4 (60,0) | 118,9 | 2,68 | 2,34 | 1,84 | 12,6 | |
| Термообработанный ЭА | 119,0 | 2,70 | 2,25 | 1,68 | 10,6 | |

Изучено сульфирование олеумом отвержденных ЭАР, ЭАРО и термообработанного ЭА (табл.7). Сульфопродукты из ЭАРО имеют большую СОЕ, чем сульфопродукт из ЭАР. Поэтому для получения сульфокатионитов ЭАР целесообразно очищать от нерастворимых соединений.

Из сопоставления СОЕ сульфопродуктов, полученных из термообработанного до 340°C ЭА и ЭАРО-2, следует, что первый по всем ионообменным группам имеет меньшую обменную емкость, чем второй. Это дополнительно подтверждает, что олигомеры, растворенные в ЭА, сульфировались и окислялись глубже, чем масла, смолы и асфальтены, содержащиеся в ЭА.

ЭАР модифицированный резиной из бутадиен-стирольного, бутадиенового и изопренового каучуков одинаково пригодны для получения сульфопродуктов с ионообменными свойствами. Несколько большую СОЕ имеет сульфопродукт из ЭАР, где использована резина из бутадиен-стирольного каучука, что обусловлено большей способностью бензольных колец, содержащихся в структуре этого каучука, к сульфированию.

Остатки кордного волокна (капронового и вискозного), содержащегося в дробленой резине, при взаимодействии с серной кислотой разрушаются, а поэтому не влияют на качество сульфопродуктов. В связи с этим, для производства сульфокатионитов можно использовать резину без удаления кордных нитей.

В восьмом разделе показана возможность вовлечения древесных опилок в производство сульфокатионита из ЭА.

В качестве объекта исследования использовали сосновые опилки с такими физико-химическими показателями: размер частиц - 0,1-0,5 мм; содержание влаги - 6,67% химический состав (содержание, %): вещества растворимые в эфире - 3,4, вещества растворимые в горячей воде - 2,3, лигнин - 26,5, целлюлоза - 49,0, гемицеллюлозы - 18,8.

Сухие древесные опилки сульфировали ОСК (табл.8). Под действием серной кислоты и повышенной температуры опилки обугливаются и превращаются в хрупкий зерненный продукт черного цвета. В сульфированных древесных опилках (СО) содержатся сульфо-, карбоксильные и фенольногидроксильные группы. Большая часть карбоксильных и фенольногидроксильных групп образуется в процессе окисления опилок серной кислотой, что подтверждено ИК-спектральным анализом СО.

В заданных условиях опилки из сосны, ели, березы и дуба сульфировались и окислялись одинаково, что подтверждается близкими величинами СОЕ по всем ионообменным группам. Несколько выше обменная емкость СО из дуба, кроме того этот сульфопродукт имеет большую механическую прочность.

Таблица 8. Сульфирование древесных опилок ОСК

| Исследуемый фактор и фиксированные параметры | Выход, % на опилки | Сульфопроduct | | | |
|--|--------------------|-----------------------|---|------------------------|------|
| | | СОЕ, мг-экв/г | | | |
| | | по 0,1 н раствору КОН | по 0,5 н раствору CH_3COONa | по 0,5 н раствору NaCl | |
| Температура, °С: | 70 | 85,0 | 3,99 | 1,96 | 0,39 |
| (Расход ОСК-1,5 г/г, сосна, время - 30 мин) | 100 | 87,6 | 4,85 | 2,30 | 0,87 |
| | 150 | 90,9 | 5,14 | 2,55 | 0,46 |
| Расход ОСК, г/г: | 1 | 84,0 | 4,12 | 1,56 | 0,50 |
| (Температура 100°С, расход ОСК-1,5 г/г, время - 30 мин, сосна) | 2 | 88,2 | 4,96 | 2,40 | 0,89 |
| | 3 | 93,1 | 5,20 | 2,65 | 0,99 |
| Порода древесины: | сосна | 87,6 | 4,85 | 2,30 | 0,87 |
| (Температура 100°С, расход ОСК 1,5 г/г, время 30 мин) | ель | 86,4 | 4,77 | 2,40 | 0,77 |
| | береза | 87,1 | 4,93 | 2,43 | 0,80 |
| | дуб | 91,7 | 5,25 | 2,73 | 0,97 |

Раздельному сульфированию подвергали целлюлозу и лигнин, выделенные из сосновых опилок. Суммарная СОЕ сульфопроductа из целлюлозы (5,15 мг-экв/г) выше, чем у сульфопроductа из лигнина (4,60 мг-экв/г). Однако у сульфопроductа из лигнина СОЕ по сульфогруппам почти в два раза больше, чем у сульфопроductа из целлюлозы, что обусловлено наличием в структуре лигнина ареновых структур. СОЕ сульфопроductа из целлюлозы по карбоксильным группам в два раза больше, чем у сульфопроductа из лигнина. Это обусловлено тем, что в структуре целлюлозы первичные спиртовые группы окисляются в карбоксильные, а их в каждом мономерном звене две.

СО имеют низкую механическую прочность и окрашивают электролиты, а поэтому непригодны к практическому использованию в качестве катионитов.

Для получения качественного сульфокатионита СО измельчали в порошок, смешивали с ЗА и сульфировали олеумом (табл. 9). С увеличением количества СО в смеси с ЗА в сульфопроductе повышается СОЕ по 0,1 н раствору КОН и убывает СОЕ по 0,1 н раствору NaCl, что обусловлено наличием в СО большого количества карбоксильных и фенольно-гидроксильных групп и малого количества сульфогрупп.

Сульфопроductы, образующиеся при совместном сульфировании СО

и ЭА, в отличие от СО, имеют хорошую механическую прочность и при длительном контакте с электролитами не окрашивают раствор.

Таблица 9. Совместное сульфирование олеумом СО и ЭА (условия: $T = 100^{\circ}\text{C}$, $\text{PO} = 3,5 \text{ г/г}$, $\text{KO} = 20\%$, $\text{Br} = 2 \text{ ч}$, СО из сосны)

| Показатели | Массовое отношение СО: | | | ЭА | Опилки: ЭА = 0,25:1 |
|---|------------------------|-------|-------|-------|---------------------------|
| | :ЭА 0,25:1 | 0,5:1 | 1:1 | | |
| Выход сульфопродукта, % СО + ЭА | 115,3 | 113,0 | 107,0 | 120,0 | 105,9 |
| СОЕ сульфопродукта, мг-экв/г: | | | | | |
| по 0,1 н раствору КОН | 4,02 | 4,30 | 4,71 | 3,67 | 2,37 |
| по 0,5 н раствору CH_3COONa | 2,82 | 2,84 | 2,87 | 2,84 | 1,81 |
| по 0,5 н раствору NaCl | 1,60 | 1,55 | 1,49 | 1,71 | 1,25 |

Девятый раздел работы посвящен исследованию сульфопродуктов в качестве сульфокатионитов. Для исследований использовали сульфопродукты с размером зерен 0,25–1,5 мм и одинаковым фракционным составом: 0,25–0,5 мм – 10%, 0,5–0,75 мм – 30%, 0,75–1,0 мм – 25%, 1,0–1,2 мм – 25%, 1,2–1,5 мм – 10%.

Основные физико-химические показатели, полученных сульфопродуктов, характеризующие их как сульфокатиониты, приведены в табл. 10. Исследуемые сульфокатиониты представляют собой черные зерна неправильной формы. О их качестве судили сопоставлением с промышленными сульфокатионитами – сульфоуглем и КУ-1. По величине полной СОЕ сульфокатиониты располагаются в ряд: СК-4 > СК-1 > СК-2 > СК-3; СОЕ сульфокатионитов по 0,1 н раствору CaCl_2 убывает в порядке: СК-3 > СК-2 > СК-1 > СК-4. Исследуемые сульфокатиониты СК, являясь полифункциональными могут работать в широком интервале pH среды.

В характере изменения кривых потенциметрического титрования (рис. 5) сульфокатионита СК-1 и сопоставляемых катионитов сульфоугля и КУ-1 имеется аналогия, что свидетельствует о их близких свойствах катионного обмена. Форма кривых потенциметрического титрования других сульфокатионитов СК идентичная.

Сульфокатиониты СК имеют высокую динамическую обменную емкость: СК-1 – 374–512; СК-2 – 443–592; СК-3 – 442–587; СК-4 – 370–649 мг-экв/дм³. Могут работать в Н- и а-форме. Обменная емкость в натриевой форме несколько выше, чем водородной. Сульфокатиониты СК по величине динамической обменной емкости приближаются к катиониту КУ-1 (454–672 мг-экв/дм³) и превосходят сульфоуголь (301–409 мг-

Таблица 10. Физико-химические показатели сульфокатионитов

| Показатели | Сульфокатионит из | | | | Сульфо- уголь | Катионит КУ-1 | |
|---|----------------------------|-----------------------------|---|---|------------------|------------------|------|
| | ЭА-1 СК-1 | ЭА и фур- фузола СК-2 | ЭА и тер- мораство- реинной резины СК-3 | ЭА и древес- ных опи- лок СК-4 | | | |
| Насыпная масса воздушно-сухого про- дукта, г/см ³ | 0,699 | 0,715 | 0,721 | 0,695 | 0,680 | 0,730 | |
| Истинная плотность, г/см ³ | 1,301 | 1,289 | 1,308 | 1,297 | 1,240 | 1,330 | |
| Удельный объем набухшего продукта, см ³ /г | 2,632 | 2,822 | 2,883 | 2,610 | 2,142 | 2,741 | |
| Набухаемость, %: в воде | 39,9 | 36,0 | 37,8 | 40,7 | 28,0 | 41,0 | |
| | в 0,1 н КОН | 47,2 | 41,3 | 46,3 | 49,0 | 49,0 | |
| Влажность воздушно-сухого продукта, % | 26,9 | 24,9 | 27,8 | 30,3 | 28,0 | 25,3 | |
| СОЕ, мг-экв/г: по 0,1 н КОН | 3,56 | 2,86 | 2,84 | 4,30 | 2,59 | 4,59 | |
| | по 0,1 н CaCl ₂ | 1,68 | 1,96 | 2,00 | 1,58 | 1,12 | 2,15 |
| СОЕ, мг-экв/г: при pH | 3 | 1,27 | 1,48 | 1,52 | 1,11 | 0,59 | 1,90 |
| | 5 | 1,60 | 1,91 | 1,93 | 1,49 | 1,10 | 2,15 |
| | 7 | 1,90 | 2,41 | 2,37 | 2,80 | 1,39 | 2,28 |
| | 9 | 2,99 | 2,68 | 2,56 | 3,79 | 2,33 | 3,95 |
| | 13 | 3,56 | 2,88 | 2,84 | 4,30 | 2,59 | 4,59 |
| Механическая прочность, % | 88,7 | 80,8 | 94,6 | 90,2 | 85,0 | 94,0 | |

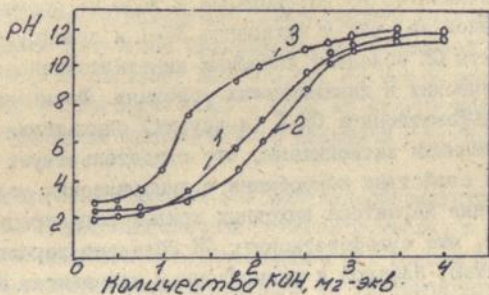


Рис.5. Кривые потенциметрического титрования сульфокатионита СК-I (1), катионита КВ-I (2) и сульфогля (3).

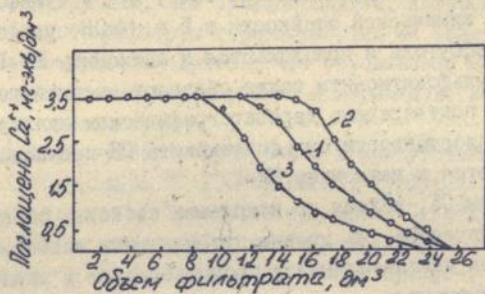


Рис.6. Выходные кривые поглощения иона Ca⁺⁺ сульфокатионитом СК-I (1), катионитом КВ-I (2) и сульфоглем (3).

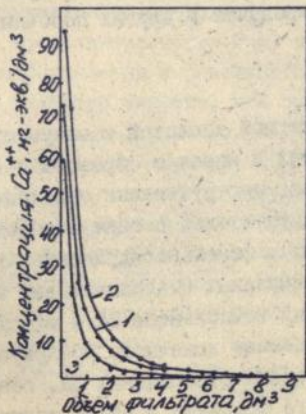


Рис.7. Выходные кривые регенерации сульфокатионита СК-I (1), катионита КВ-I (2) и сульфогля (3).

экв/дм³). Расход химикатов на регенерацию и воды на промывку сульфокатионитов СК такой же, как у катионита КУ-1 и сульфоугля.

Сульфокатиониты СК обладают хорошими кинетическими свойствами ионообмена в статических и динамических условиях. Форма выходных кривых (рис.6) сульфокатионита СК-1 (и других) одинаковая с сопоставляемыми промышленными катионитами, что свидетельствует о их хороших кинетических свойствах ионообмена в динамических условиях.

Из сопоставления характера выходных кривых регенерации (рис.7) сделано заключение, что сульфокатиониты СК обладают хорошей регенерирующей способностью, близкой к промышленным катионитам КУ-1 и сульфоуглю.

Сульфокатиониты СК имеют высокую химическую стойкость в 5 н серной кислоте, по всем показателям она выше, чем у сульфоугля и катионита КУ-1. По химической стойкости в 5 н NaOH сульфокатиониты СК превосходят сульфоуголь и приближаются к катиониту КУ-1.

Исследуемые сульфокатиониты также обладают высокой термической стабильностью, что подтверждено дериватографическим анализом. По гидротермической теплостойкости сульфокатиониты СК превосходят сульфоуголь и приближаются к катиониту КУ-1.

Сульфокатиониты СК, исходя из комплекса свойств, обладают высокими показателями качества, на уровне промышленных катионитов, а поэтому пригодны для использования в промышленности в качестве катионитов общего назначения.

В десятом разделе работы приведена технологическая схема получения сульфокатионитов из ЗА. В этой технологии предусмотрена утилизация мелкой фракции сульфопродукта и других побочных продуктов процесса.

ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии ЗА с серной кислотой и олеумом, происходит сульфирование асфальтенов, смол и масел с образованием полисульфо кислот и сульфонных мостиков, деструктивное окисление их алкильных цепей и циклоалкановых заместителей с образованием в структуре сульфопродуктов карбоксильных и фенольногидроксильных групп, окислительное дегидрирование шестичленных циклоалкановых колец до ареновых, окислительная конденсация компонентов ЗА и их сульфопроизводных, сопровождающаяся отверждением конечного продукта.

2. Наиболее приемлемыми условиями отверждения ЗА, обеспечивающими получение твердого зерненного продукта в общей пористостью 30-40%, является: температура 200°C, отношение ЗА:сульфирующий агент

равное 1:1-1,5, концентрация серной кислоты 90% не более.

3. Оптимальными условиями сульфирования отвержденного ЗА, обеспечивающими получение сульфопродукта с высокой обменной емкостью (СОЕ по 0,1 н раствору KOH - 3,57; по 0,5 н раствору CH_3COONa 2,80 и по 0,5 н раствору NaCl - 1,67 мг-экв/г) является: температура 100°C , удельный расход 20%-го олеума 3 г/г, продолжительность 1,5-2,0 ч.

4. По величине обменной емкости сульфопродуктов компоненты ЗА располагаются в ряд: асфальтены > смолы > масла, а компоненты масел: III группа аренов > II группа аренов > I группа аренов.

5. Ограниченная термодеструкция ЗА до температуры 390°C способствует образованию сульфопродуктов, которые имеют большую обменную емкость по сульфогруппам и меньшую - по карбоксильным и фенольногидроксильным группам, чем сульфопродукты, полученные из ЗА. Повышение конечной температуры термообработки ЗА ведет к уменьшению обменной емкости сульфопродуктов, что обусловлено наличием в их составе большого количества карбенов и карбонидов, которые плохо сульфированы и окисляются.

6. ЗА конденсируется с фурфуролом в присутствии 80-90%-ой серной кислоты (температура $90-100^\circ\text{C}$, расход фурфурола - 0,5-0,9 г/г) с образованием твердого зерненного продукта. Сульфированием соноликондсата 20%-ым олеумом при температуре 100°C получен сульфопродукт, в котором содержатся ионообменные сульфо-, карбоксильные и фенольногидроксильные группы.

7. Из ЗА модифицированного олигомерами терморастворенной резины отверждением (температура 200°C , расход ОСК 1,5 г/г) и сульфированием отвержденного продукта (температура 100°C , расход 20%-го олеума 3 г/г, продолжительность 2 ч) получен сульфопродукт, который по сульфо-, карбоксильным и фенольногидроксильным группам имеет более высокую обменную емкость, чем сульфопродукт из ЗА.

8. Совместным сульфированием ЗА и предварительно сульфированных древесных опилок (температура 100°C , расход 20%-го олеума 3,5 г/г, продолжительность 2 ч) получен новый вид сульфокатионита, в котором содержится больше карбоксильных и фенольногидроксильных групп и меньше сульфогрупп, чем у сульфопродукта из ЗА.

9. Все полученные сульфопродукты обладают свойствами ионообменных материалов, они являются полифункциональными катионитами, имеют высокую обменную емкость, хорошие кинетические свойства ионообмена в Н- и Na-форме, высокую химическую, тепловую и термогидро-

литическую стабильность. Расход реагентов на регенерацию и воды на промывку у них такой же, как у промышленных катионитов КУ-1 и сульфогля. Стоимость этих сульфокатионитов ниже, чем синтетических, выпускаемых промышленностью.

10. Разработаны научные основы технологии и технологическая схема процесса получения сульфокатионитов из ЗА и вторичных сырьевых ресурсов - изношенной резины и древесных опилок.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Аль-Жолані Тофік, Антонішин В.І. Нафтовий екстракт-асфальт - сировина для одержання сульфокатіоніту. Вісник Держуніверситету "Львівська політехніка", Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 1993, № 270, с.49-51.

2. Аль-Жолані Тофік, Антонішин В.І. Сульфокатіоніт, одержаний із сульфованих важких нафтових продуктів. Там же. - 1993, № 270, с.52.

3. Аль-Жолані Тофік, Антонішин В.І. Дослідження сульфопродуктів із екстракта-асфальта як катіонітів. Там же. - 1994, № 276, с.98-101.

4. Аль-Жолані Тофік, Антонішин В.І. Сульфокатіоніт із нафтового екстракта-асфальта, підданого термодеструктивній обробці. Там же. - 1994, № 276, с.95-98.

5. Аль-Жолані Тофік, Антонішин В.І. Нафтовий екстракт - асфальт сировина для одержання сульфокатіонітів. - Тези допов. науково-практичної конференції "Стан і перспективи розвитку нафтопереробки і нафтохімії в Україні". - Львів, 1994, с.94.

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

| | | |
|--|---|------------------------------------|
| ЗА | - | экстракт-асфальт |
| ОСК | - | отработанная серная кислота |
| СОБ | - | статическая обменная емкость |
| T | - | температура |
| T _к | - | конечная температура нагрева |
| PO | - | расход олеума |
| P _{ОСК} | - | расход отработанной серной кислоты |
| Вр | - | продолжительность реакции |
| КО | - | концентрация олеума |
| K _{H₂SO₄} | - | концентрация серной кислоты |

- ТЭА - остаток термообработанного ЭА
 ОТЭА - отвержденный остаток термообработанного ЭА
 СМК - сополиконденсат ЭА с фурфуролом
 ЭАР - ЭА модифицированный олигомерами терморастворенной резины
 ЭАРО - очищенный от нерастворимых соединения ЭАР
 СО - сульфированные древесные опилки.

А Н Н О Т А Ц И Я

Аль-Жолани Тофик "Научные основы технологии получения сульфокатионитов сульфированием нефтяного экстракта-асфальта".

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.07 - химическая технология топлива и газа, Государственный университет "Львовская политехника", Львов, 1995 г.

Защищаются научные основы технологии получения сульфокатионитов из экстракта-асфальта и вторичных сырьевых ресурсов (изношенной резины, древесных опилок) воздействием на исходное сырье серной кислотой, олеумом, модификацией исходного сырья термообработкой, термохимическим растворением резины и сополиконденсацией с фурфуролом, а также качество полученных сульфокатионитов.

S U M M A R Y

Al-Joulani Tawfeek " Scientific basis of the of obtaining sulfokationites resins by the sulfonation of the extract of petroleum asphalt ".

Thesis for a doctor's (candidate's) degree in the specialization 05.17.07-Chemical technology of fuel and gas, state university " Lvivska polytechnika ", Lviv, 1995.

The defence is on the basis of the technology of obtaining sulfokationites resins from the extract of petroleum asphalt and secondary raw materials (worn-out resins, saw-dusts) through the influence of sulfuric acid and sulfuric anhydride on the raw materials, modification of the raw materials by the influence of heat, thermochemical dissolution of resins and copolycondensation with furfural, and also the quality of the obtained sulfokationite resins.

Ключевые слова: сульфокатионит, экстракт-асфальт, изношенная резина, древесные опилки, серная кислота, олеум, фурфурол, сополиконденсат.

Тофик Жолани

Підп. до друку 44.01.98 . Формат 60x84^I/16
Папір друк. № 2. Офс. друк. Умовн. друк. арк. 176
Умовн. фарб.-відб. 1.76 Умовн. видав. арк. 1.62
Тираж 100 прим. Зам. 001. Безплатно.

ДУЛП 290646 Львів-13, Ст.Бандери.

Дільниця оперативного друку ДУЛП.
Львів, вул. Городоцька. 286

APR 1968

456760

AB 31.906