

кова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Стройиздат, Ленингр. отд-ние, 1988. – 383 с.

11. **Копылов А.С.** Процессы и аппараты передовых технологий водоподготовки и их программированные расчеты: учеб. Пособие для вузов / А.С. Копылов, В.Ф. Очков,

Ю.В. Чудова. – М.: Издательский дом МЭИ, 2009. – 222 с.

12. **Иванов В.Г.** Водоснабжение промышленных предприятий. – СПб.: Изд-во С.-Петербург. гос. архит.-строит. ун-т, 2003. – 537 с.

УДК 66.092-977

*Закирова Алена Юрьевна,*  
магистрант кафедры «Химическая технология топлива»,  
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,  
e-mail: Alezakiro@gmail.com  
*Раскулова Татьяна Валентиновна,*  
д.х.н., зав. кафедрой «Химическая технология топлива»,  
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,  
e-mail: raskulova@list.ru

## ИНГИБИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ В ХОДЕ РЕКТИФИКАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

*Zakirova A.Y., Raskulova T.V.*

### INHIBITION OF POLYMERIZATION OF $\alpha$ -OLEFINS DURING RECTIFICATION HYDROCARBON MIXTURES

**Аннотация.** Проанализированы способы решения проблемы полимерообразования в ходе ректификации углеводородных смесей – продукции установок пиролиза. Рассмотрены различные типы ингибиторов полимеризации  $\alpha$ -олефинов. Наибольшей эффективностью в процессах полимеризации  $\alpha$ -олефинов характеризуются ингибиторы на основе фенольных соединений.

**Ключевые слова:** полимеризация, ингибирование,  $\alpha$ -олефины.

**Abstract.** The methods of solving the problem of polymerization during the rectification of carbonaceous mixtures - products of pyrolysis plants are analyzed. Various types of inhibitors of polymerization of  $\alpha$ -olefins are considered. Inhibitors based on phenolic compounds are characterized by the highest efficiency in the polymerization of  $\alpha$ -olefins.

**Keywords:** polymerization, inhibition,  $\alpha$ -olefins.

В промышленно развитых странах нефтехимия является одной из важнейших отраслей экономики. На сегодняшний день все области человеческой деятельности в той или иной степени связаны с нефтехимией, и именно она оказывает наибольшее влияние на повседневную жизнь современного человека.

Ключевым крупномасштабным процессом, обеспечивающим успешное функционирование нефтехимического синтеза, является пиролиз, вокруг которого и развиваются нефтехимические комплексы. Пиролиз, предназначавшийся вначале только для получения этилена, сейчас также является основным и крупнотоннажным поставщиком пропилена, олефинов более сложного строения (бутадиена, изобутилена), бензола и других продуктов. Именно на основе базовых продуктов пиролиза – этилена, пропилена,

бутадиена и бензола – производят большую часть синтетических полимеров [1].

Многолетняя практика работы показывает, что при вскрытии теплообменного оборудования для чистки в период капитального ремонта наблюдается наличие большого количества примесей и отложений, что в свою очередь негативно влияет на работу теплообменного оборудования и, как следствие, снижает технологические показатели.

Процессы разделения газа пиролиза проводятся при температурах от минус 10 °С до 100 °С. При нагревании олефинов, являющихся основными продуктами пиролиза, может происходить их распад по свободно-радикальному механизму с образованием частиц с неспаренным электроном (радикалов). Свободные радикалы могут легко вступать в различные взаимодействия, в том числе в реакции полимеризации, в результате которых

образуются смолообразные вещества различной природы.

Возникновение свободных радикалов, провоцирующих полимерообразование, в ходе технологического процесса осуществляется за счет температурного фактора и наличия кислорода в системах. С момента возникновения радикалов начинается процесс полимеризации. При отсутствии эффективной программы обработки образуются длинноцепные полимеры в кипятильниках, на тарелках ректификационных колонн, в кубовой части, что приводит к повышению расхода греющего пара, уменьшению эффективности процесса разделения, деформации внутренних устройств колонны.

Перед дальнейшей переработкой или утилизацией жидкие продукты пиролиза накапливаются и хранятся в емкостях. Длительное хранение таких ненасыщенных фракций приводит к образованию и накоплению в резервуарах полимерных отложений, а присутствие в газовой подушке кислорода способствует накоплению и полимерных перекисных соединений. При вскрытии резервуаров происходит окисление термополимера, сопровождающееся его разогревом, что влечет за собой разрушение нестойких перекисных соединений с выделением кислорода. При совокупности неблагоприятных условий происходит возгорание термополимера в резервуаре, а при значительных концентрациях активного кислорода в полимерных отложениях происходит механическое разрушение резервуара. Это приводит к значительному снижению эффективности процессов при эксплуатации, повышенному коксообразованию на катализаторах, уменьшению выхода целевой продукции, ухудшению ее качества и аварийным остановкам производства.

Основным способом снижения полимерообразования при ректификации олефинов является использование ингибиторов. Ингибирование радикальных реакций, которое производят для предотвращения потерь мономеров и загрязнения оборудования, является неотъемлемой технологической стадией современного производства этилена. В современных технологиях при получении целевых продуктов на долю ингибиторов приходится до 6% всех затрат, поэтому весьма актуальным является подбор наиболее эффективных и экономичных реагентов [2].

Целью данной работы являлся анализ и сравнение различных типов ингибиторов по-

лимеризации олефинов, которые могут применяться в процессах разделения газа пиролиза.

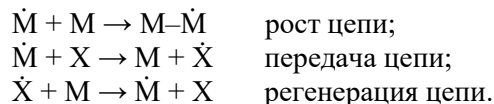
Основная задача ингибиторов – существенное снижение скорости либо полное исключение образования радикалов и продуктов их взаимодействия.

Полимерные радикалы могут вступать в различные реакции с молекулами растворителя, полимера или других веществ. Все реакции этого типа, приводящие к образованию полимерной молекулы и нового радикала, называются реакцией передачи цепи. Полимерная молекула может образоваться или в результате первичной реакции полимерного радикала с молекулой X, или в результате вторичной реакции, быстро следующей за первичной.

Реакция передачи цепи в одних случаях не влияет на скорость полимеризации, в других случаях снижает ее. Всякое снижение скорости полимеризации в результате реакции полимерного радикала с каким-либо веществом называется ингибированием полимеризации, а вещество, вызывающее ингибирование, – ингибитором. Средняя длина полимерных цепей всегда уменьшается при протекании реакции передачи цепи.

Реакция передачи цепи через мономер имеет важное значение для процесса полимеризации, она определяет наибольшую длину полимерных цепей, которая может быть получена при определенной температуре. Чем меньше скорость иницирования, тем большее значение имеет реакция передачи цепи через мономер.

Скорость полимеризации, средняя длина полимерных цепей, функция распределения полимерных цепей, природа конечных групп и другие особенности полимеризации при протекании реакций передачи цепи определяются совокупностью реакций, которую можно предоставить в виде следующей схемы:



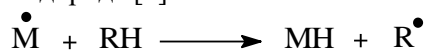
где  $\dot{M}$  – растущий радикал;  $\dot{X}$  – радикал, возникший в результате реакций полимерного радикала с молекулой передатчика цепи X.

Выбор ингибиторов полимеризации олефинов в настоящее время носит в основном эмпирический характер и зависит от многих объективных и субъективных причин, в том числе от их доступности и цены.

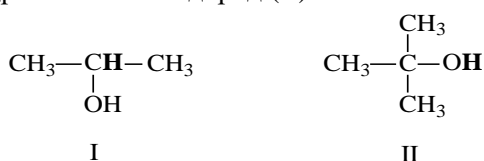
Круг веществ, применяемых в качестве ингибиторов полимеризации, достаточно широк и каждое предприятие при выборе реагента руководствуется соображениями о его эффективности и экономичности. Однако существуют требования, общие для всех ингибиторов полимеризации: хорошая растворимость в углеводородах, высокая эффективность, доступность и дешевизна.

Среди веществ, проявляющих ингибирующие свойства, могут быть хиноны, фенолы, замещенные ароматические амины и диамины, алкилированные гидроксиламины, нитросоединения, серосодержащие гетероциклы и т.д.

Наиболее обычным типом реакции передачи цепи является отщепление радикалом подвижного атома водорода от той или иной молекулы. Передача цепи может осуществляться через молекулы углеводородов, спиртов, кетонов, эфиров, кислот и их производных, такие реакции протекают за счет отрыва атома водорода [3] по схеме:



Отрыв атома водорода при передаче цепи может осуществляться от различных функциональных групп, либо от атомов углерода. Например, при полимеризации стирола передача цепи в присутствии изопропанола совершается путем отщепления атома водорода, присоединенного к вторичному атому углерода (I), в присутствии *трет*-бутанола передача цепи идет через гидроксильный водород (II):

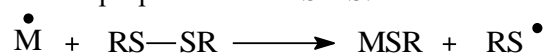


Высокой подвижностью обладают атомы водорода, находящиеся в  $\alpha$ -положении к двойной связи. При полимеризации аллильных соединений образуются низкомолекулярные полимеры с длиной цепи, примерно 10 звеньев, что можно объяснить реакцией передачи цепи через молекулы мономера, приводящей к ингибированию. Полимерный радикал отщепляет подвижный  $\alpha$ -метиленовый водород с образованием неактивного радикала аллильного типа, не способного продолжать цепь.

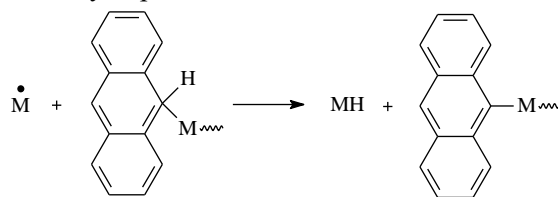
Передача цепи может осуществляться также через атомы галогенов. Например, при определенных условиях передача цепи через

четырёххлористый углерод приводит к образованию низкомолекулярных продуктов, состоящих из небольшого числа мономерных звеньев и содержащих на одном конце молекулы атом хлора, а на другом – группу  $\text{CCl}_3$ . Эта реакция, получившая название теломеризации, в определенных условиях может осуществляться не только с четырёххлористым углеродом, но и с очень многими другими соединениями, содержащими подвижный атом галогена.

Передача цепи через дисульфиды протекает с разрывом связи  $\text{S} - \text{S}$ :

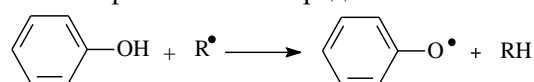


Эффективными ингибиторами являются ароматические углеводороды и их производные. Представителями этой группы ингибиторов являются поликонденсированные соединения, такие, как: антрацен, хлорантрацены, фенантрен, пирен и др. Ингибирование данными соединениями также протекает по механизму передачи цепи:



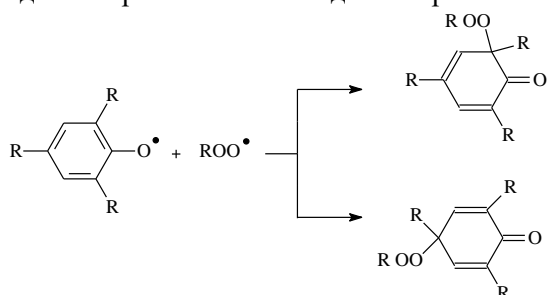
Передача цепи через молекулы бензола установлена при полимеризации многих мономеров. При полимеризации винилацетата в растворе бензола обнаружено не только уменьшение длины полимерных цепей, но и значительное уменьшение скорости полимеризации.

В современных нефтехимических производствах (пиролиз и получение мономеров) для предотвращения потерь непредельных соединений в качестве обязательного компонента процессов используют ингибиторы фенольного типа. Участие фенолов в радикальных реакциях в общем виде сводится к первоначальному отрыву атома водорода от гидроксильной группы фенола с образованием феноксильного радикала:

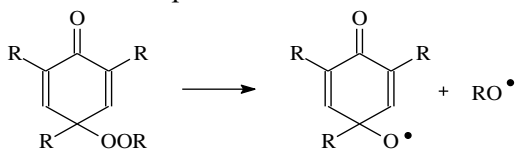


Феноксильные радикалы образуются при взаимодействии с фенолами перекисных радикалов, алкоксильных, алкильных, карбоксильных радикалов, а также молекулярного кислорода и т.д. Дальнейшее поведение фенолов в радикальных реакциях определя-

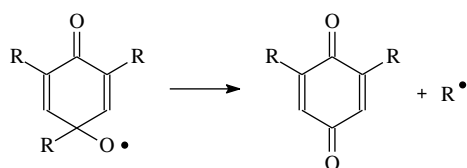
ется свойствами образующихся из них феноксильных радикалов [4]. Взаимодействие перекисных и феноксильных радикалов приводит к образованию хиноидных перекисей:



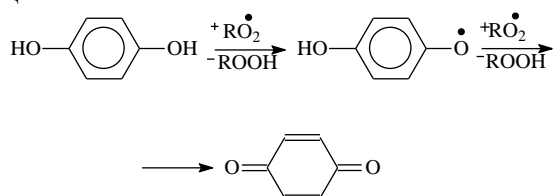
Образовавшиеся хиноидные перекиси при умеренных температурах способны распадаться по слабой O – O связи с образованием активных радикалов:



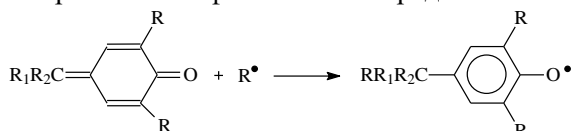
Полученный алкоксильный радикал может далее диссоциировать с образованием хинона:



Гидрохинон, последовательно реагируя с двумя перекисными радикалами, превращается в хинон:



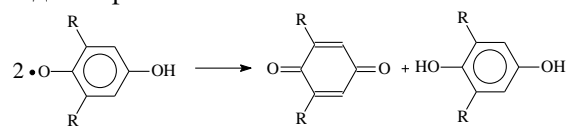
Метиленхиноны способны реагировать с радикалами по двойной метиленовой связи с образованием феноксильных радикалов:



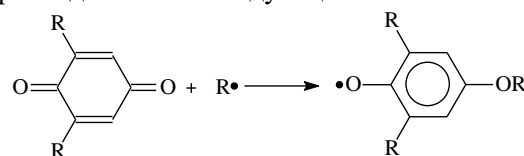
По своей активности по отношению к алкильным радикалам метиленхиноны сравнимы с наиболее реакционноспособными алкенами, а также с пространственно затрудненными хинонами, но в отличие от последних весьма активно взаимодействуют с перекисными радикалами.

Диспропорционирование с участием атома водорода гидроксильной группы ха-

рактерно для фенольных радикалов, в структуре которых имеются две гидроксильные группы. Продукты диспропорционирования в этом случае – хиноидное соединение и исходный фенол:



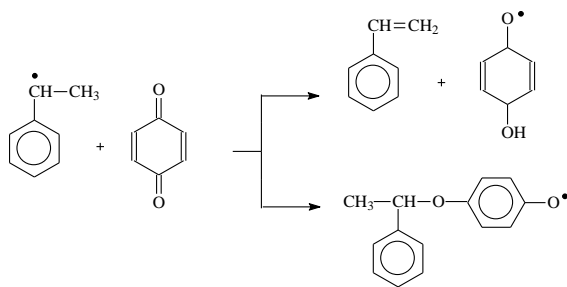
Образующиеся хиноны в отличие от исходных фенолов являются эффективными акцепторами алкильных радикалов, которые присоединяют по следующей схеме:



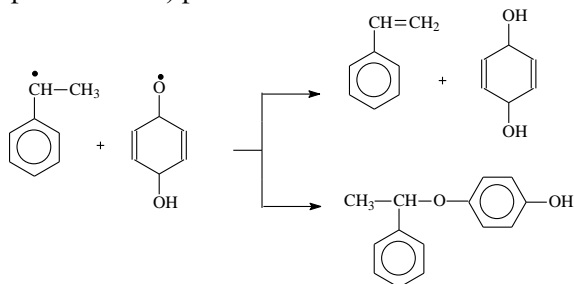
Таким образом, продукты окисления фенолов генерируют вторичный ингибитор.

Двухатомные фенолы и их алкилпроизводные являются более эффективными ингибиторами радикальных процессов, чем одноатомные. Некоторые из таких фенолов, например, гидрохинон и *трет*-бутилпирокатехин (ТБК) являются эффективными ингибиторами полимеризации бутадиена и изопрена. В качестве ингибиторов полимеризации диеновых углеводородов применяют смеси суммарных коксохимических фенолов, выделенных из сточных вод полукоксования углей, это древесно-смоляной антиокислитель (ДСА), *N*-гидроксибензиламин, полиэфир борной кислоты и пирокатехина, нитрит натрия, производные *n*-фенилендиамина, *N*-фенил-*N*<sup>1</sup>-изопропил-*n*-фенилендиамин.

Одним из старейших и наиболее эффективных типов ингибиторов полимеризации и других цепных радикальных процессов являются хиноны. Хинон дезактивирует свободные радикалы, либо переводит их в новые устойчивые радикалы, которые мало реакционноспособны для продолжения цепи. Рассмотрим механизм реакции ингибирования полимеризации стирола под действием хинонов (на примере гидрохинона). Процесс может быть представлен двумя стадиями. На первой стадии при взаимодействии хинона и этилбензольного радикала образуются стирол радикал гидрохинона и сложный феноксильный радикал:



Далее, на второй стадии, за счет взаимодействия между собой радикалов, полученных на первой стадии, дополнительно образуются гидрохинон и *n*-( $\alpha$ -фенилэтоксифенол:



Несмотря на довольно высокую ингибирующую активность, гидрохинон и его производные обладают таким существенным недостатком, как ограниченная растворимость в углеводородах, что приводит к отло-

жению самого ингибитора на технологическом оборудовании и требует специальных приспособлений для приготовления суспензий на узле дозирования. Кроме этого, хиноны не взаимодействуют с перекисными радикалами, что делает их бесполезными в присутствии кислорода.

Нитросоединения являются ингибиторами полимеризации при соответствующих концентрациях и температуре. Ингибирующая способность резко возрастает при увеличении числа нитрогрупп в молекуле.

Различные нитросоединения (например, нитробензол, динитротолуол, галогенпроизводные динитротолуола и др.) используются для ингибирования термической полимеризации диеновых углеводородов. Перечисленные соединения используются в процессах экстрактивной ректификации бутадиена при высоких температурах.

Наибольшей эффективностью в качестве ингибиторов полимерообразования при ректификации продуктов пиролиза обладают фенольные ингибиторы, которые нашли наибольшее применение в промышленной практике.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Писаренко Е. В., Пономарев А. Б., Смирнов А. В., Писаренко В. Н., Шевченко А. А. Перспективы развития процессов и производств получения олефинов на основе легких алканов // Теоретические основы химической технологии – 2022. – Т. 56, вып. 5. – С. 505-660.

2. Адельсон С. В., Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М. Технология нефтехимического синтеза: учебник для ВУЗов. – М.: Химия, 1985. – 608 с.

3. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. – М.: Наука, 1966. – 299 с.

4. Турова А. В. Эффективность теплообмена в условиях ингибирования термической полимеризации при ректификации продуктов пиролиза: специальность 05.17.08 «Процессы и аппараты химической технологии»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Турова Альбина Витальевна. – Ангарск, 2006. – 143 с.