

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



(19) ВУ (11) 3663

(13) С1

(51)⁶ С 04В 24/20

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПАТЕНТНЫЙ
КОМИТЕТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРА ДЛЯ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

(21) Номер заявки: 2003

(22) 1994.06.27

(46) 2000.12.30

(71) Заявитель: Полоцкий государственный университет (ВУ)

(72) Авторы: Абаев Г.Н., Андреева Р.А. (ВУ),
Кушнир Е.В. (РУ)

(73) Патентообладатель: Полоцкий государственный университет (ВУ)

(57)

Способ получения пластификатора для бетонных смесей, включающий смешение тяжелых жидких продуктов пиролиза жидких углеводородов (ТЖПП) с несulfурируемым органическим растворителем, sulfурирование sulfурирующим агентом при нагревании, охлаждение sulfуфомассы, выделение органического растворителя, нейтрализацию щелочным агентом, отличающийся тем, что перед смешением с несulfурируемым органическим растворителем из ТЖПП экстрагированием жидкими парафинами фракции С₁₀-С₁₈, взятыми в весовом соотношении к ТЖПП как 0,5-3,0:1, удаляют асфальто-смолистые, полимерные и непредельные соединения, а с несulfурируемым органическим растворителем, в качестве которого также используют жидкие парафины фракции С₁₀-С₁₈, смешивают оставшиеся после экстрагирования ТЖПП, sulfурирование проводят с использованием в качестве sulfурирующего агента концентрированной серной кислоты при 110-140 °С в течение 30-35 мин и весовом соотношении ТЖПП: концентрированная серная кислота : жидкие парафины 1:1-1,5:4, выделение растворителя и возвращение его на стадию экстракции осуществляют непосредственно после охлаждения sulfуфомассы, а нейтрализации подвергают оставшиеся sulfуфокислоты.

(56)

1. А.с. СССР 1094274, МПК С 07С 139/06 // С 11Д 3/34, С 04В 13/24, 1982.

2. А.с. СССР 1340063, МПК С 07С 139/06, С 04В 24/16, 1985.

3. ЕР 0341791 А2, МПК⁴ С 04И 24/22, 1989.

Настоящее изобретение относится к способу получения пластификатора на основе sulfурированных тяжелых жидких продуктов пиролиза жидких углеводородов (ТЖПП) для производства различных цементных смесей, в частности бетона. Может быть использовано в нефтехимическом производстве, строительстве.

Известны способы получения пластификатора, где sulfурирование ТЖПП осуществляют отработанной серной кислотой при весовом соотношении, равном 1:0,29-1,2, и температуре 42-151 °С с последующей нейтрализацией sulfуфомассы неорганическим основанием [1]. В качестве sulfурирующего агента при sulfурировании ТЖПП могут использоваться сернокислотные отходы процесса алкилирования или сернокислотные отходы производства бензола или нафталина или отработанная серная кислота при массовом соотношении ТЖПП -сернокислотные отходы 1:0,5-3 при 70-170 °С.

Известен способ получения пластификатора, при котором снижение энергзатрат и стоимости целевого продукта достигается путем введения в исходные жидкие продукты пиролиза олефинов в количестве 0,08-8,7 мас. %. При этом экономия электроэнергии осуществляется за счет снижения температуры нагрева смеси ТЖПП и олефинов [2].

Недостатком вышеуказанных способов получения пластификатора для бетонных смесей является значительный расход sulfурирующего и щелочного агентов, высокая стоимость целевого продукта.

ВУ 3663 С1

Наиболее близким техническим решением является способ получения пластификатора, заключающийся в смешении ТЖПП с несulfурируемым органическим растворителем, sulfурирование газообразным или жидким триоксидом серы при весовом соотношении последних к ТЖПП как 0,8:1-1,2:1 при 90-120 °С в течение 0,5-3 ч с последующим охлаждением и нейтрализацией всей sulfомассы основаниями щелочных или щелочноземельных металлов или аммиака и отделения от нее несulfурируемого органического растворителя и воды [3].

Недостатком указанного способа является невысокое качество (пластифицирующий эффект) получаемого пластификатора.

Для преодоления высокой вязкости в известных способах [1-2] при sulfурировании всей ТЖПП используют значительно большее количество sulfурирующего агента (например H_2SO_4), чем необходимо для полноты sulfурирования ТЖПП. Расход sulfурирующего агента влечет за собой аналогичный расход щелочного агента на стадии нейтрализации и удорожание целевого продукта.

Задачей настоящего изобретения является повышение качества пластификатора.

Поставленная задача достигается тем, что в способе получения пластификатора, включающем смешение ТЖПП с несulfурируемым органическим растворителем, sulfурирование sulfурирующим агентом при нагревании, охлаждение sulfомассы, выделение органического растворителя, нейтрализацию щелочным агентом в отличие от прототипа перед смешением с несulfурируемым органическим растворителем из ТЖПП экстрагированием жидкими парафинами фракции $C_{10}-C_{18}$, взятыми в весовом соотношении к ТЖПП как 0,5-3,0:1, удаляют асфальто-смолистые, полимерные и непредельные соединения, а с несulfурируемым органическим растворителем, в качестве которого также используют жидкие парафины фракции $C_{10}-C_{18}$, смешивают оставшиеся после экстрагирования ТЖПП, sulfурирование проводят с использованием в качестве sulfурирующего агента концентрированной серной кислоты при 110-140 °С в течение 30-35 мин и весовом соотношении ТЖПП концентрированная серная кислота: жидкие парафины 1:1-1,5:4, выделение растворителя и возвращение его на стадию экстракции осуществляют непосредственно после охлаждения sulfомассы, а нейтрализации подвергают оставшиеся sulfокислоты.

Используемое сырье для производства пластификатора.

1. Тяжелые жидкие продукты пиролиза жидких углеводородов:
температура кипения: 200-350 °С,
плотность при 20 °С: 1053 кг/м³;
кинетическая вязкость при 50 °С: 24 мм/с;
коксуемость: 122 мас. %;
йодное число, I₂/100-63.3;
групповой состав, мас. %:
парафино-нафтеновые
легкие и средние ароматические 31,319;
тяжелые ароматические 64,364;
асфальтно-смолистые и полимерные соединения 4,288.
2. Sulfурирующий агент-концентрированная серная кислота (ГОСТ 21-84-77).
3. Высококипящие жидкие парафины широкой фракции ($C_{10}-C_{18}$), являющиеся продуктом получения из нефтяных фракций методом "Парекс":
массовая доля суммы алканов, % не менее 99;
массовая доля ароматических углеводородов, % не более 0,01;
фракционный состав:
начало кипения, °С не ниже 200;
конец кипения, °С не выше 320;
массовая доля серы, % не более 0,02.
4. Щелочной агент - едкий натр, 12 % концентрации (ГОСТ 2263-79).

Процесс получения пластификатора осуществляется следующим образом.

К ТЖПП добавляют жидкие парафины ($C_{10}-C_{18}$) при соотношении 1:0,5-3 мас. Смесь перемешивают в течение 10 мин, затем без дополнительного подогрева разделяют на две фракции. Фракцию, содержащую в основном, асфальтосмолистые, полимерные и непредельные соединения удаляют из смеси, а к оставшейся фракции ТЖПП, содержащей преимущественно нафталиновые соединения, добавляют жидкие парафины ($C_{10}-C_{18}$) в количестве, обеспечивающем соотношение ТЖПП: жидкие парафины ($C_{10}-C_{18}$)- 1:4 мас. Полученную смесь нагревают до 110-140 °С и обрабатывают sulfурирующим агентом. Sulfурирование остатка ТЖПП в среде жидких парафинов осуществляют при непрерывном перемешивании. В качестве sulfурирующего агента используют концентрированную серную кислоту в соотношении фракция ТЖПП: жидкие парафины: серная кислота -1:4:1-1,5 мас. Во время sulfурирования (в течение 30-35 мин) поддерживается температура не выше 140 °С. Затем реакционную смесь охлаждают и разделяют на две фракции - sulfокислоты и жидкие парафины. После чего жидкие парафины ($C_{10}-C_{18}$), которые практически не смешиваются с водорас-

ВУ 3663 С1

творимыми сульфокислотами, отделяют и возвращают в производство на стадию экстракции. Сульфокислоты нейтрализуют 12 % раствором едкого натра до pH 5-8.

Положительный эффект предлагаемого способа достигается за счет выделения и удаления из состава ТЖПП на стадии экстракции жидкими парафинами (C₁₀-C₁₈) асфальто-смолистых, полимерных и непредельных соединений. Указанные соединения при действии на них серной кислоты легко подвергаются полимеризации и окислению, что приводит к значительному росту вязкости реакционной смеси.

Кроме того, вышеуказанные жидкие парафины (C₁₀-C₁₈) используются также на последующей после экстракции ТЖПП стадии получения пластификатора - сульфирования. При этом они используются не как экстрагент, а как разбавитель сульфомассы. Образующаяся в результате реакционная система представляет собой гетерогенную смесь (суспензию), где дисперсионная среда - жидкие парафины, а дисперсионная фаза - сульфокислоты. В такой смеси вязкость реакционной системы определяется вязкостью жидких парафинов (т. е. незначительная).

Дополнительные стадии (экстракция ТЖПП и разделение реакционной смеси) процесса получения пластификатора по предлагаемой технологии обеспечивают устойчивость процесса сульфирования при температуре 110-140 °С в течение 30-35 мин без загущения реакционной массы. Это соответственно обеспечивает высокое качество целевого продукта. Указанные стадии неэнергоемки. Это связано с тем, что не осуществляется подвод (отвод) дополнительного тепла и не используются перекачивающие и перемешивающие устройства (на стадии разделения).

Примеры получения пластификатора по предлагаемому способу и прототипу представлены в табл. 1.

Таблица 1

№ п/п	Стадии производства пластификатора	Состав реагентов, мас.	Расход реагентов	Температура, °С	Продолжительность стадии, мин	К-во полученного пластификатора г аб. сух. мае.	Энергозатраты, Вт/ч
1	а) экстракция ТЖПП жидкими парафинами	1:2	ТЖПП - 20 г жидкий парафин-40 г Состав: экстр. фазы: ТЖПП-5,00 ж. пар-6,40 раф. фазы: ТЖПП - 14,71 ж. пар-33,52 ТЖПП-14,71 H ₂ SO ₄ -14,71 ж. пар. - 58,84	20	10	-	0,067
	б) разделение экстракционной смеси			20	20		-
	в) сульфирование остатка ТЖПП конц. серной кислотой в среде жидкого парафина			130	35		0,5
	г) разделение смеси на сульфокислоты и жидкие парафины (возвращ. в производство)			20	15		-
2	д) нейтрализация р-ра сульфокислот 12% раствором NaOH	1:4,2	12 % раствор NaOH-125	30	до рН 5-8	44,4	-
	а) экстракция ТЖПП жидкими парафинами	1:2	ТЖПП - 20 г жидкий парафин-40 г Состав: экстр. фазы: ТЖПП - 5,00 ж. пар-6,40 раф. фазы: ТЖПП -14,71 ж. пар-33,52 ТЖПП-14,71 H ₂ SO ₄ - 22,1 ж. пар. - 58,84	20	10	-	0,0670
	б) разделение экстракционной смеси			20	20		-
	в) сульфирование остатка ТЖПП конц.серной кислотой в среде жидкого парафина			140	30		0,45
г) разделение смеси на сульфокислоты и жидкие парафины (возвращ. в производство)	20			15	-		
	д) нейтрализация р-ра сульфокислот 12 % раствором NaOH	1:4,5	12 % раствор NaOH-167	30	до рН 5-8	56,81	-

Продолжение табл. 1

№ п/п	Стадии производства пластификатора	Состав реагентов, мас	Расход реагентов	Температура, °С	Продолжительность стадии, мин	К-во полученного пластификатора г аб. сух. мае.	Энергозатраты, Вт/ч
3	а) экстракция ТЖПП жидкими парафинами б) разделение экстракционной смеси в) сульфирование остатка ТЖПП конц. серной кислотой в среде жидкого парафина г) разделение смеси на сульфокислоты и жидкие парафины (возвращ. в производство) д) нейтрализация р-ра сульфокислот 12 % раствором NaOH	1:2 1:1:4	ТЖПП -20 г жидкий парафин-40 г Состав: экстр. фазы: ТЖПП-5,00 ж. пар-6,40 раф. фазы: ТЖПП -14,71 ж. пар-33,52 ТЖПП-14,71 H ₂ SO ₄ -14,71 ж. пар. - 58,84 сульфокислоты- 29,42 жидкие парафины- 58,0 12 % раствор NaOH-125	20 20 110 20 30	10 20 35 15	 44,42	0,0670 0,51
4	а) экстракция ТЖПП жидкими парафинами б) разделение экстракционной смеси в) сульфирование остатка ТЖПП конц. серной кислотой в среде жидкого парафина г) разделение смеси на сульфокислоты и жидкие парафины (возвращ. в производство) д) нейтрализация р-ра сульфокислот 12 % раствором NaOH	1:0,5 1:1:4 1:4:3	ТЖПП -20 г жидкий парафин-10 г Состав: экстр. фазы: ТЖПП -4,3 ж. пар-0,3 раф. фазы: ТЖПП -15,5 ж. пар. -9,5 ТЖПП-15,5 H ₂ SO ₄ -15,5 ж. пар. - 62,0 сульфокислоты- 31,0 жидкие парафины- 61,5 12 % раствор NaOH-133	20 20 110 20 30	10 20 35 15 до pH 5-8	 47,0	0,068 0,53

Продолжение табл. 1

№ п/п	Стадии производства пластификатора	Состав реагентов, мас	Расход реагентов	Температура, °С	Продолжительность стадии, мин	К-во полученного пластификатора г аб. сух. мае.	Энергозатраты, Вт/ч
5	а) экстракция ТЖПП жидкими парафинами б) разделение экстракционной смеси в) сульфирование остатка ТЖПП конц. серной кислотой в среде жидкого парафина г) разделение смеси на сульфокислоты и жидкие парафины (возвращ. в производство) д) нейтрализация р-ра сульфокислот 12 % раствором NaOH	1:0,5 1:1,5:4 1:4,9	ТЖПП -20 г жидкий парафин-10 г Состав: экстр. фазы: ТЖПП -4,3 ж.пар.-0,3 раф. фазы: ТЖПП -15,5 ж. пар. -9,5 ТЖПП-15,5 H ₂ SO ₄ - 23,25 ж. пар. - 62,0 сульфокислоты- 38,75 жидкие парафины- 61,5 12 % раствор NaOH-192	20 20 130 20 30	10 20 35 15 до pH 5-8	 61,75	0,068 0,52
6	а) экстракция ТЖПП жидкими парафинами б) разделение экстракционной смеси в) сульфирование остатка ТЖПП конц. серной кислотой в среде жидкого парафина г) разделение смеси на сульфокислоты и жидкие парафины (возвращ. в производство) д) нейтрализация р-ра сульфокислот 12 % раствором NaOH	1:0,5 1:1:4 1:4,0	ТЖПП -20 г жидкий парафин-10 г Состав: экстр. фазы: ТЖПП - 4,3 ж.пар.-0,3 раф. фазы: ТЖПП - 15,5 ж. пар. -9,5 ТЖПП-15,5 H ₂ SO ₄ -15,5 ж. пар. - 62,0 сульфокислоты- 31,0 жидкие парафины- 61,5 12 % раствор NaOH-125	20 20 140 20 30	10 20 35 15 до pH 5-8	 46,0	0,068 0,53

Продолжение табл. 1

№ п/п	Стадии производства пластификатора	Состав реагентов, мас	Расход реагентов	Температура, °С	Продолжительность стадии, мин	К-во полученного пластификатора г аб. сух. мае.	Энергозатраты, Вт/ч
7	а) экстракция ТЖПП жидкими парафинами б) разделение экстракционной смеси в) сульфирование остатка ТЖПП конц. серной кислотой в среде жидкого парафина г) разделение смеси на сульфокислоты и жидкие парафины (возвращ. в производство) д) нейтрализация р-ра сульфокислот 12 % раствором NaOH	1:3 1:1:4 4:1	ТЖПП -20 г жидкий парафин-60 г Состав: экстр. фазы: ТЖПП -2,36 ж. пар-6,6 раф. фазы: ТЖПП - 17,4 ж. пар. -53,0 ТЖПП-17,4 H ₂ SO ₄ -17,4 ж. пар. - 67,0 сульфокислоты- 34,8 жидкие парафины- 67,0 12 % раствор NaOH-142	20 20 130 20 30	10 20 30 15	 51,8	0,07 0,54
8	а) экстракция ТЖПП жидкими парафинами б) разделение экстракционной смеси в) сульфирование остатка ТЖПП конц. серной кислотой в среде жидкого парафина г) разделение смеси на сульфокислоты и жидкие парафины (возвращ. в производство) д) нейтрализация р-ра сульфокислот 12 % раствором NaOH	1:3 1:1,5:4 1:4,7	ТЖПП -20 г жидкий парафин -60 г Состав: экстр. фазы: ТЖПП -2,36 ж. пар. -6,60 раф. фазы: ТЖПП-17,4 ж. пар. -53,0 ТЖПП-17,4 H ₂ SO ₄ - 26,1 ж. пар. - 67,0 сульфокислоты- 43,5 жидкие парафины- 67,0 12 % раствор NaOH- 208	20 20 130 20 30	10 20 30 15 до pH 5-8	 68,5	0,07 0,53

Продолжение табл. 1

№ п/п	Стадии производства пластификатора	Состав реагентов, мас	Расход реагентов	Температура, °С	Продолжительность стадии, мин	К-во полученного пластификатора г аб. сух. мае.	Энергозатраты, Вт/ч
9	а) экстракция ТЖПП жидкими парафинами б) разделение экстракционной смеси в) сульфирование остатка ТЖПП конц. серной кислотой в среде жидкого парафина г) разделение смеси на сульфокислоты и жидкие парафины (возвращ. в производство) д) нейтрализация р-ра сульфокислот 12 % раствором NaOH	1:3 1:1,5:4	ТЖПП - 20 г жидкий парафин-60 г Состав: экстр. фазы: ТЖПП -2,36 ж. пар. -6,60 раф. фазы: ТЖПП -17,4 ж. пар. -53,0 ТЖПП-17,4 H ₂ SO ₄ - 26,1 ж. пар. - 67,0 сульфокислоты - 43,5 жидкие парафины- 67,0	20 20 110 20	10 20 35 15		0,07 0,88
10 (Прототип)	а) смешение ТЖПП с несulfулируемым органическим растворителем б) сульфирование в) нейтрализация 12 % раствором NaOH г) отделение от сульфомассы органического несulfулируемого растворителя и воды	1:4,7 1:1 0,9:1 1:4,5	12 % раствор NaOH- 208 Органический растворитель- 20 г ТЖПП -20 г Органический растворитель- 20 г ТЖПП - 20 г H ₂ SO ₄ -18 г Сульфомасса - 58 г 12 % раствор NaOH-171,6	30 20 95	до pH 5-8	68,5	58,6

BY 3663 C1

Качество порученного пластификатора оценивают по подвижности бетонной смеси, приготовленной с его использованием. Подвижность бетонной смеси определяют согласно ГОСТ 10181-76. Свойства пластификаторов, способ получения которых представлен в табл. 1 в сравнении с известным способом, представлен в табл. 2.

Таблица 2

№№ примеров	Пластифицирующий эффект (осадки конуса), Мм (1 % массы цемента)
1	225
2	220
3	210
4	205
5	210
6	205
7	215
8	215
9	210
Прототип	70

Из табл. 2 следует, что качество пластификатора (пластифицирующий эффект) по предлагаемому способу при добавлении его в количестве 1 % от массы цемента в бетонную смесь в сравнении с прототипом в 3 раза выше.

Таким образом, предлагаемое техническое решение обеспечивает получение пластификатора высокого качества (пластифицирующий эффект возрастает в 3 раза в сравнении с прототипом).