

УДК 541.64

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВОЙ ФРАКЦИИ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА В СИНТЕЗЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

О.В. Бондалетов, Л.И. Бондалетова, В.Д. Огородников\*, В.Г. Бондалетов, В.М. Сутягин, Л.А. Гричневская

Томский политехнический университет

\*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: bondli@tpu.ru

Показана возможность синтеза модифицированных нефтеполимерных смол с улучшенной эластичностью, адгезией и прочностью сополимеризацией свежеперегретной дициклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья и акриловых мономеров под действием тетраоксида титана и каталитической системы тетраоксид титан – диэтилалюминийхлорид. Установлено, что сополимеризация приводит к получению 27...53 % смол в течение 20...30 мин. Комплекс свойств синтезированных смол позволяет использовать их в лакокрасочной промышленности.

### Ключевые слова:

Нефтеполимерные смолы, сополимеризация, дициклопентадиеновая фракция, метилметакрилат, бутилметакрилат, титан четыреххлористый.

### Key words:

Petroleum resins, copolymerization, dicyclopentadiene, methylmethacrylate, butylmethacrylate, tetrachlorated titanium.

При промышленной переработке нефтепродуктов пиролизом углеводородного сырья кроме целевых газообразных продуктов (этилен, пропилен) образуются побочные продукты, так называемые жидкие продукты пиролиза, количество которых составляет 30 % и более в зависимости от характеристик используемого сырья и режима процесса пиролиза. Квалифицированное использование жидких продуктов пиролиза является необходимым условием обеспечения рентабельности и безотходности этилен-пропиленовых производств. Продукты пиролиза содержат смесь насыщенных и ненасыщенных углеводородов, в результате полимеризации последних получают нефтеполимерные смолы (НПС), являющиеся соолигомерами ненасыщенных соединений алифатического и ароматического рядов. НПС широко используются в лакокрасочной промышленности для получения синтетических олиф, масляно-смоляных лаков, алкидных смол, в шинной и резиновой промышленности, в производстве бумаги, древесно-волоконистых плит и других областях техники [1].

Сополимеризацией непредельных компонентов жидких продуктов пиролиза (стирол,  $\alpha$ -метилстирол, циклопентадиен, дициклопентадиен, инден, винилтолуолы и др.) получают смолы, которые не содержат функциональных групп, кроме ненасыщенных связей, и, следовательно, не обладают в полной мере требуемым комплексом свойств, что существенно сужает область их практического использования. Улучшения характеристик смол можно достигнуть, как в результате химической модификации синтезированных олигомеров различными ненасыщенными соединениями, чаще всего малеиновым ангидридом,  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенными многоосновными кислотами, триглицеридами жирных кислот (растительными маслами) и др. [2], так и в результате модификации исходного сырья различными мономерами: метилметакрилатом, ви-

нилацетатом, акриловой и метакриловой кислотой с последующей сополимеризацией их с непредельными компонентами фракций [3]. И в том, и в другом случае модификация позволяет ввести в структуру синтезированных олигомерных продуктов активные функциональные группы, что придает сополимерам ряд новых свойств: улучшенные адгезионные и прочностные свойства, повышенную температуру размягчения и возможность дальнейшей модификации.

Модифицированные смолы могут быть получены как радикальной, так и ионной сополимеризацией. Так, радикальной сополимеризацией фракции жидких продуктов пиролиза, выкипающей в интервале температур 130...190 °С и содержащей 50 % непредельных соединений, с метилметакрилатом под действием гидропероксида изопропилбензола при температуре 120 °С в течение 20...30 ч получены полимеры с выходом 26,2...27,4 %, обладающие повышенной температурой размягчения [4]. Ионная сополимеризация непредельных компонентов фракции C<sub>9</sub> жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина с метилметакрилатом позволяет значительно сократить продолжительность процесса и увеличить выход смол [5].

Данная работа посвящена исследованию сополимеризации ненасыщенных соединений фракции жидких продуктов пиролиза и акриловых мономеров под действием катализаторов Циглера–Натта и изучению свойств полученных сополимеров.

### Методика и техника эксперимента

В качестве исходной фракции для получения модифицированных НПС взята дициклопентадиеновая фракция (ДФ) с температурой выкипания 110...190 °С жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина установки ЭП-300 ООО «Томскнефтехим», содержащая 50...55 % дициклопента-

диена. Предварительной перегонкой при атмосферном давлении исходной ДФ получена циклопентадиеновая фракция (ЦФ), которая не подлежала хранению. Состав фракций оценивали методом газовой хроматографии (хроматограф ЛХМ-80 с пламенно-ионизационным детектором, стальная капиллярная колонка 15 м, внутренний диаметр колонки 0,25 мм, неподвижная жидкая фаза – апиэзон L, газ-носитель – азот).

Модифицирующими агентами выбраны акриловые мономеры: метилметакрилат (ММА) и бутилметакрилат (БМА) квалификации «ч», взятые в количестве 10 и 20 % от массы фракции. Непосредственно перед каждым синтезом мономеры очищали от ингибиторов перегонкой.

Сополимеризацию ЦФ и акриловых мономеров проводили под действием четыреххлористого титана (ТХТ) и каталитической системы ТХТ – диэтилалюминий хлорид (ДЭАХ), взятых в эквимолярном соотношении, при температуре 60 °С в течение 60 мин. Концентрация ТХТ равнялась 2 %. Каталитический комплекс дезактивировали оксидом пропилена. Выделение смол из реакционной массы проводили удалением непрореагировавших углеводородов или осаждением в этанол.

Технические свойства пленок определяли по стандартным методикам [6].

ЯМР <sup>1</sup>H-спектры снимали на ЯМР-Фурье спектрометре AVANCE AV-300 фирмы «Брукер» в CDCl<sub>3</sub>, ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 в таблетках KBr. Термический анализ смол проводили с помощью совмещенного ТГА-ДСК-ДТА анализатора SDT Q600.

**Экспериментальные результаты и их обсуждение**

Полимеризация модифицированной метилметакрилатом фракции C<sub>9</sub> с использованием катализаторов Циглера-Натта приводит к образованию НПС с улучшенными техническими характеристиками: адгезией, эластичностью, повышенной температурой размягчения, но наряду с улучшением свойств отмечается углубление цвета растворов смол [5, 7]. В связи с этим встает задача поиска новых сырьевых ресурсов для производства НПС с улучшенными свойствами. Ранее было показано, что использование свежеперегнанной ДФ позволило получить светлые НПС при низкой температуре и продолжительности процесса с высокой прочностью при ударе [8]. Отмеченные факты объясняют выбор ЦФ в качестве объекта исследования для получения модифицированных НПС.

Составы исходной ДФ, полученной ЦФ и модифицированной 10 % (ЦФ+10) и 20 % (ЦФ+20) акрилового мономера ЦФ представлены в табл. 1.

Известно, что акриловые мономеры (ММА, БМА) полимеризуются по радикальному и анионному механизмам, а с тетрагидроалюминатом олова способны образовывать комплексы [9]. Сополимеризацию непредельных компонентов ЦФ и акриловых

мономеров в настоящей работе проводили, используя комплекс ММА (БМА) – ТХТ состава 2 : 1, как описано в работах [5, 7]. Учитывая более высокое содержание реакционноспособного циклопентадиена в составе ЦФ, температуру реакции снизили до 60 °С против обычных 80 °С в синтезе НПС под действием каталитических систем на основе ТХТ и ДЭАХ.

**Таблица 1.** Состав фракций жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина

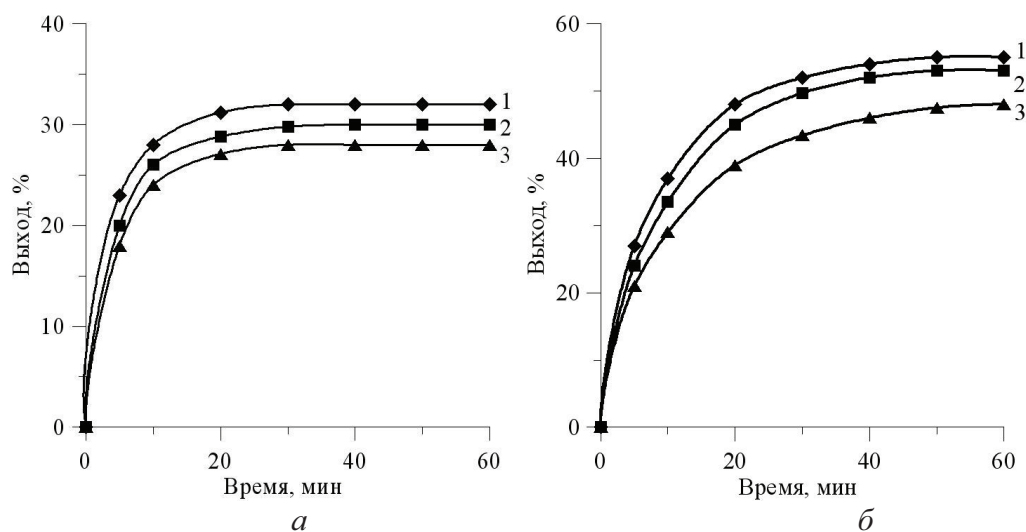
Компоненты	Состав фракций, %			
	ДФ	ЦФ	ЦФ+10	ЦФ+20
Циклопентадиен	0,0	18,2	16,5	15,2
Бензол	5,0	5,0	4,5	4,2
Толуол	7,8	7,8	7,1	6,5
Этилбензол	0,7	0,7	0,6	0,6
Ксилол	0,9	0,9	0,8	0,8
Стирол	1,0	1,0	0,9	0,8
α-Метилстирол	1,0	1,0	0,9	0,8
Дициклопентадиен	55,8	37,6	34,2	31,3
Инден	17,2	17,2	15,6	14,3
Производные индена	3,3	3,3	3,0	2,8
Димер метилциклопентадиена	4,8	4,8	4,4	4,0
Неидентифицированные углеводороды	2,5	2,5	2,3	2,1
Акриловый мономер (ММА, БМА)	–	–	9,1	16,7
В том числе непредельные углеводороды	83,1	83,1	84,6	85,9

Свойства НПС могут изменяться в широких пределах не только в зависимости от состава исходного сырья и модифицирующего агента, но и от используемых иницирующих или каталитических систем. Результаты исследования зависимости выхода смол при сополимеризации ЦФ с ММА (БМА) под действием ТХТ и каталитической системы ТХТ-ДЭАХ от продолжительности процесса представлены на рис. 1, 2, из которых видно, что максимальное значение выхода смол достигается в течение 20...30 мин. реакции, и дальнейшее продолжение процесса не приводит к существенным изменениям выхода смол.

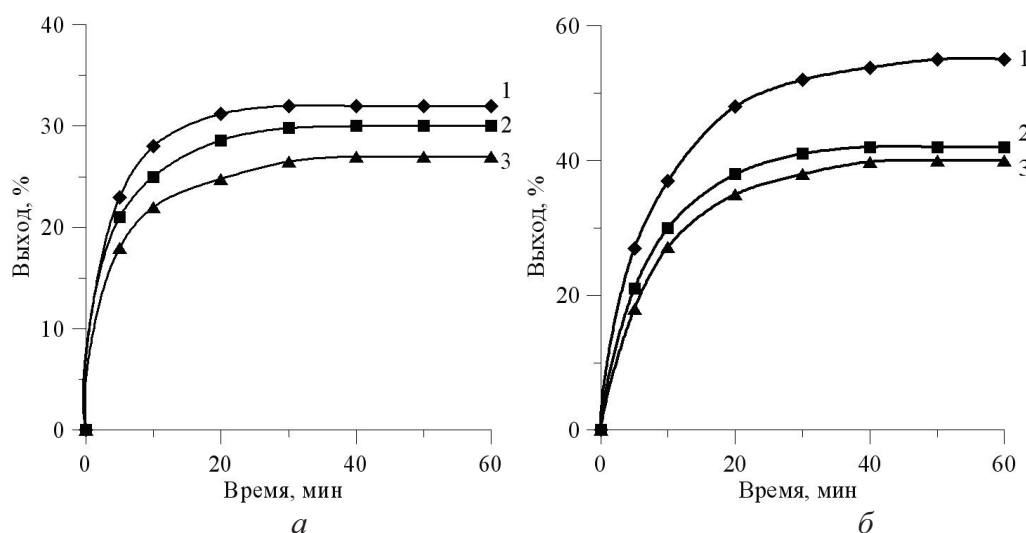
**Таблица 2.** Конверсия мономеров при (со)полимеризации ЦФ и ММА (БМА)

Катализатор	Количество БМА (ММА) от массы ЦФ, %	Конверсия мономеров при (со)полимеризации, %	
		ЦФ и БМА	ЦФ и ММА
ТХТ	0	38,5	38,5
	10	35,5	35,5
	20	31,4	32,6
ТХТ-ДЭАХ	0	66,2	66,2
	10	49,6	62,6
	20	46,6	55,9

Значения конверсии мономеров, табл. 2, изменяются в интервале 31,4...66,2, что объясняется различной реакционной способностью мономеров, входящих в состав исследуемой фракции, и исчерпанием наиболее активных мономеров в на-



**Рис. 1.** Зависимость выхода НПС от времени при (со)полимеризации компонентов ЦФ (1), ЦФ+10 ММА (2), ЦФ+20 ММА (3), катализируемой ТХТ (а) и каталитической системой ТХТ–ДЭАХ (б)

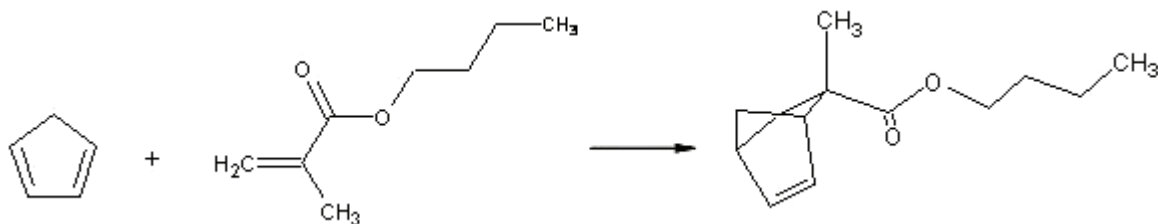


**Рис. 2.** Зависимость выхода НПС от времени при (со)полимеризации компонентов ЦФ (1), ЦФ+10 БМА (2), ЦФ+20 БМА (3), катализируемой ТХТ (а) и каталитической системой ТХТ–ДЭАХ (б)

чальный период реакции. Более высокое значение выхода НПС и, соответственно, конверсии мономеров при использовании каталитической системы ТХТ–ДЭАХ указывает на более высокое содержание активных центров в реакционной среде в этом случае по сравнению с использованием ТХТ в качестве катализатора.

Анализируя зависимости, представленные на рис. 1 и 2, можно отметить, что увеличение количества непрелетных компонентов в составе модифи-

цированной фракции не приводит к увеличению выхода смол. При использовании ТХТ, и каталитической системы ТХТ–ДЭАХ увеличение содержания акрилового мономера (ММА, БМА) в составе фракции вызывает снижение выхода смол. Данный факт объясняется возможностью взаимодействия циклопентадиена с акриловыми мономерами по реакции Дильса–Альдера, приводящей к образованию нереакционноспособного высококипящего аддукта:



Доказательством образования аддукта является появление в ЯМР <sup>1</sup>H-спектрах смол, синтезированных на основе модифицированных ММА (БМА) фракций (ЦФ+10, ЦФ+20) и выделенных удалением непрореагировавших углеводов при комнатной температуре и атмосферном давлении, сигналов в области 6,1...6,2 м.д., характерных для олефиновых протонов аддукта (рис. 3). Указанные полосы отсутствуют в спектрах немодифицированных смол (рис. 3).

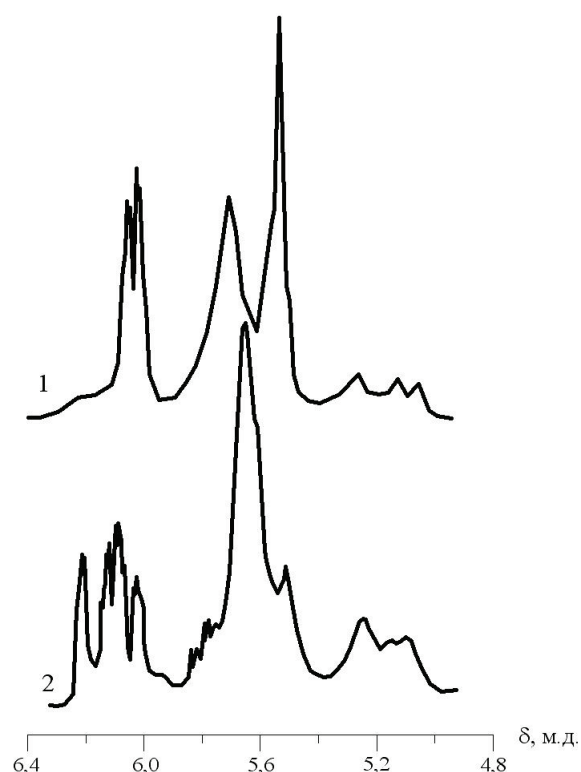


Рис. 3. ЯМР <sup>1</sup>H-спектры НПС, полученных (со)полимеризацией ЦФ (1); ЦФ+10 БМА (2) под действием каталитической системы ТХТ-ДЭАХ

В ИК-спектрах НПС, полученных на основе модифицированных ММА (БМА) фракций, наблюдаются полосы интенсивного поглощения в области 1700...1730 см<sup>-1</sup>, относящиеся к валентным колебаниям карбонильной группы С=О и обусловленные введением в состав смолы звеньев акрилового мономера. Этот вывод подтверждает и наличие полос поглощения в области 1100...1150 см<sup>-1</sup>, вызванных колебаниями с участием С–О–С эфирной связи. Интенсивная карбонильная полоса в спектрах смол на основе модифицированных фракций маскирует более слабую полосу валентных колебаний двойной связи С=C в области 1660 см<sup>-1</sup>, свидетельствующую о неурядице НПС и проявляющуюся в ИК-спектрах смол, полученных полимеризацией исходной ЦФ. Полосы поглощения в области 3044 см<sup>-1</sup> валентных колебаний =С–Н присутствуют в спектрах смол, полученных на основе как немодифицированной ЦФ, так и модифицированных фракций (ЦФ+10, ЦФ+20).

Полученные смолы после выделения из реакционного раствора становятся неплавкими и нерастворимыми, что, вероятно, можно объяснить процессами окисления смол кислородом воздуха с последующей сшивкой. Сделанное предположение подтверждают результаты термогравиметрического (ТГА) и дифференциально-термического (ДТА) анализов смол, представленные в табл. 3 и на рис. 4.

Таблица 3. Результаты термического анализа нефтеполимерных смол, полученных при использовании различных катализаторов и модифицирующих агентов

Катализатор	Количество БМА (ММА) от массы ЦФ, %	Потеря массы (%) в интервале температур (°С) по ТГА			Пики ДТА при температуре, °С	
		150...300	300...500	Выше 500	Экзотермический	Эндотермический
БМА						
ТХТ	0	26,5	60,4	13,1	144,0	– 430,9
	10	38,9	38,0	23,1	137,8	280,6 457,1
	20	37,9	32,4	29,7	141,9	278,5 460,4
ТХТ-ДЭАХ	0	24,2	65,3	10,5	144,1	– 448,3
	10	31,6	25,4	43,0	144,3	275,3 409,1
	20	30,2	27,5	42,2	137,7	278,6 415,5
ММА						
ТХТ	0	26,4	60,3	13,1	144,0	– 430,9
	10	32,4	39,7	27,8	144,7	271,2 456,1
	20	31,5	39,1	29,3	144,1	263,7 452,5
ТХТ-ДЭАХ	0	24,2	65,3	10,5	144,1	– 448,3
	10	33,2	44,1	22,7	137,5	263,5 418,2
	20	35,2	40,1	24,5	140,1	257,0 430,2

Как видно, из представленных данных (табл. 3), потеря массы смол в процессе нагревания идет в два этапа: удаление высококипящих непрореагировавших углеводов, димеров, тримеров (150...300 °С) и собственно деструкция смол (300...500 °С). Увеличение содержания остатка термической деструкции модифицированных смол, представляющего собой закоксованную смолу и остатки каталитической системы, обусловлено повышенным содержанием ТХТ, расходуемого на образование комплекса с БМА (ММА) в синтезе смол. На кривой ДТА для смол, полученных (со)полимеризацией фракций ЦФ (рис. 4, а) и модифицированных ЦФ (рис. 4, б, в), наблюдаются экзотермические пики в интервале температур 137,7...144,3 °С, вызванные процессами сшивки по двойным связям. Дополнительный экзотермический пик для модифицированных смол (рис. 4, б, в) появляется в области 257,0...280,6 °С, наличие которого можно объяснить процессами деструкции смол по связям сложноэфирных групп и дальнейшей сшивки смол. Максимум деструкции смол лежит в температурном интервале 409,1...460,4 °С.

Цвет растворов НПС и технические свойства пленок, полученных поливом из реакционных растворов синтезированных смол, представлены в табл. 4.

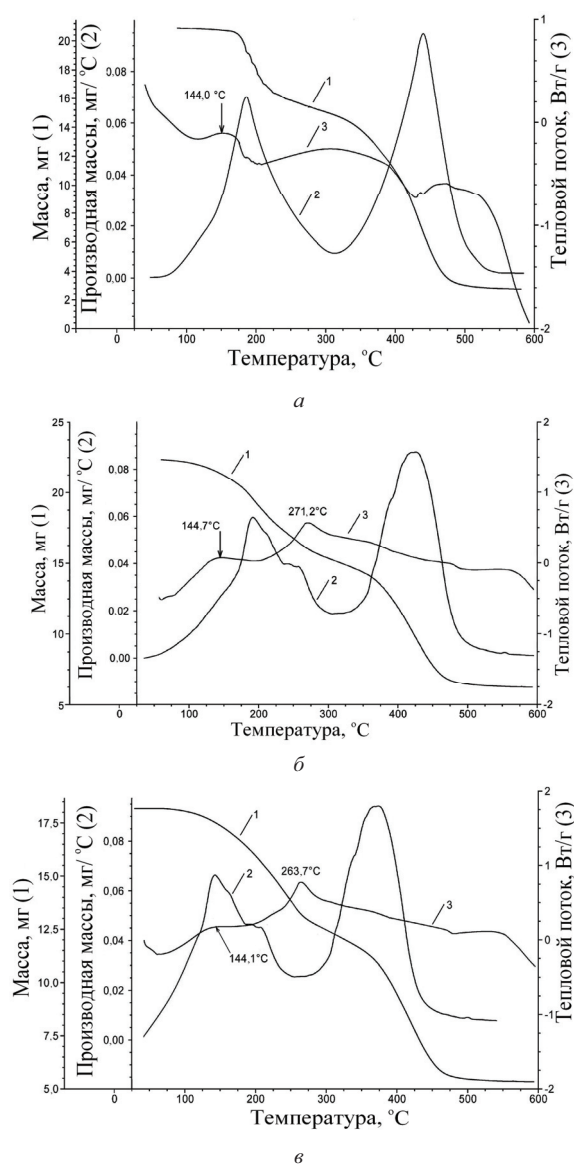


Рис. 4. Дериwатогрaммы НПС, полученных под действием ТХТ (со)полимеризацией: а) ЦФ; б) ЦФ+10 ММА; в) ЦФ+20 ММА

Как видно из табл. 4, пленки, политые из реакционных растворов смол, полученных сополимеризацией ЦФ с 10 или 20 % БМА (ММА), обладают улучшенной адгезией, прочностью при изгибе, характеризующей эластичность пленок, и прочностью при ударе по сравнению со смолами, полученными полимеризацией исходной ЦФ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
2. Думский Ю.В., Чередникова Г.Ф., Кузнецова Н.А., Беляков М.Е. Синтез модифицированной нефтеполимерной смолы // Каучук и резина. – 1988. – № 12. – С. 30–32.
3. Исмаилов Р.Г., Алиев С.М., Мамедалиев Г.М., Гасанова Ш.И. Сополимеризация алкенилароматических мономеров продук-

Введение акриловых звеньев в состав смол углубляет окраску их растворов, но по сравнению с цветом растворов смол, синтезированных полимеризацией непредельных компонентов дициклопентадиеновой фракции (500...700 мг I<sub>2</sub>/100 см<sup>3</sup> KI), можно отметить значительное улучшение цвета особенно при использовании каталитической системы ТХТ–ДЭАХ.

Таблица 4. Цвет растворов смол, полученных при использовании различных катализаторов и модифицирующих агентов, и технические свойства пленок на их основе

Катализатор	Количество БМА (ММА) от массы ЦФ, %	Цвет раствора НПС, мг I <sub>2</sub> /100 см <sup>3</sup> KI	Свойства пленок		
			Адгезия, баллы	Прочность при изгибе, мм	Прочность при ударе, см
БМА					
ТХТ	0	100	3	10	3
	10	350	1	4	5
	20	400	1	1	5
ТХТ–ДЭАХ	0	60	3	10	3
	10	300	2	8	5
	20	350	1	2	10
ММА					
ТХТ	0	100	3	10	5
	10	350	1	1	5
	20	400	1	1	5
ТХТ–ДЭАХ	0	60	3	10	5
	10	300	1	8	10
	20	350	1	1	10

#### Выводы

Сополимеризацией непредельных компонентов свежеперегнанной дициклопентадиеновой фракции с метил- и бутилметакрилатом под действием тетраоксида титана и каталитической системы тетраоксид титана – диэтилалюминийхлорид при температуре 60 °С в течение 20...30 мин. получены модифицированные нефтеполимерные смолы с выходом 27...53 %, образование которых подтверждено ИК-спектроскопией.

Снижение выхода модифицированных смол вызвано возможностью образования неактивного продукта взаимодействия циклопентадиена и акрилового мономера по реакции Дильса–Альдера.

Исследованы характеристики полученных смол, показывающие возможность использования их в качестве пленкообразующего материала в лакокрасочной промышленности.

тов пиролиза с акрилонитрилом, винилацетатом и дивинилом // Доклады АН Азерб. ССР. – 1968. – Т. 24. – № 1. – С. 11–13.

4. Шихализаде П.Д. Алиев С.М., Мехтиев С.И., Мурадова М.О. Изучение процесса сополимеризации алкенилароматических углеводородов с эфирами метакриловой кислоты // Азербайджанский химический журнал. – 1977. – № 3. – С. 58–60.
5. Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Акимова Е.В., Сулягин В.М., Бондалетов О.В. Синтез модифицированной метил-

- метакрилатом нефтеполимерной смолы // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. – № 10. – С. 19–24.
6. Лившиц М. Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. – М.: Высшая школа, 1987. – 264 с.
  7. Сулягин В.М., Бондалетов О.В., Фитерер Е.П., Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г., Григорьева О.Н. Синтез и свойства нефтеполимерных смол, модифицированных акрилатами // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – № 5. – С. 98–101.
  8. Способ получения светлых нефтеполимерных смол: пат. 2326896 Рос. Федерация. № 2007114237/04; заявл. 16.04.07; опубл. 20.06.08, Бюл. № 17. – 5 с.
  9. Вацулик П.В. Химия мономеров / под ред. И.Л. Кнунянца. – М.: Иностранная литература, 1960. – Т. 1. – 738 с.

Поступила 19.02.2010 г.

УДК 541.64:678.761.002.2

## ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ФРАКЦИИ $C_9$ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА $TiCl_4:Al(C_2H_5)_2Cl$

Е.В. Васильева, О.С. Гайдукова, Е.И. Ионова, А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов

Томский политехнический университет  
E-mail: alex@toos.chtd.tpu.ru

*С помощью адиабатической термометрии исследована кинетика процесса олигомеризации фракции  $C_9$  под действием каталитической системы  $TiCl_4:Al(C_2H_5)_2Cl$  с разным мольным соотношением компонентов. Определены значения наблюдаемых констант олигомеризации фракции  $C_9$  и тепловыделение в системе при оптимальном соотношении компонентов каталитической системы.*

### **Ключевые слова:**

*Жидкие продукты пиролиза, нефтеполимерные смолы, фракция  $C_9$ , тетрахлорид титана, диэтилалюминийхлорид, олигомеризация, каталитический комплекс, состав комплекса, адиабатическая установка, термометрический метод, константы скорости, тепловые эффекты.*

### **Key words:**

*Liquid pyrolyzed products, petropolymeric resins, fraction  $C_9$ , titanium tetrachloride, diethylaluminum chloride, oligomerization, catalytic complex, complex composition, adiabatic reactor, thermometric method, kinetic constants, heat effects.*

### **Введение**

Одним из основных процессов нефтеперерабатывающей промышленности является пиролиз углеводородного сырья, в результате которого помимо газообразных продуктов – этилена, пропилена, также образуется большое количество побочных жидких продуктов пиролиза. Последние разделяют на узкие фракции, в которых концентрируются непредельные и ароматические углеводороды. Одним из перспективных направлений в переработке жидких продуктов пиролиза является получение нефтеполимерных смол [1].

Нефтеполимерные смолы (НПС) – это дешевые и доступные термопластичные олигомеры, обладающие рядом ценных свойств. Нефтеполимерные смолы используются как компонент для производства строительных красок, олиф и модификации пленкообразующих веществ, для клеевых композиций в обувной промышленности. Их применяют в качестве эффективных пластификаторов вместо дорогих и дефицитных растительных масел, кумароно-инденовых смол и канифоли [2].

В настоящее время нефтеполимерные смолы получают с помощью каталитической, иницированной и термической олигомеризации [3].

Одним из самых распространенных методов синтеза нефтеполимерных смол в промышленности яв-

ляется радикальная олигомеризация жидких продуктов пиролиза, однако этот метод не обеспечивает высокого выхода целевых продуктов и, зачастую, требует дополнительной переработки непрореагировавших углеводородов. Метод ионной олигомеризации жидких продуктов пиролиза с использованием кислот Льюиса, в настоящей работе  $TiCl_4$  (далее ТХТ), и/или алкилпроизводных алюминия –  $Al(C_2H_5)_2Cl$  (далее ДЭАХ) отчасти решает вышеперечисленные проблемы. Высокое качество и сравнительно низкая стоимость нефтеполимерных смол, получаемых этим методом, обеспечили их широкое применение в различных областях промышленности [4].

Нефтеполимерные смолы, полученные различными способами могут применяться для получения олиф в лакокрасочной промышленности, в качестве изоляционных и антикоррозионных покрытий, для герметизации строительных конструкций, в качестве клеящей мастики и т. д. [5–7].

### **Экспериментальная часть**

В качестве объекта исследования в работе была выбрана фракция  $C_9$  – товарные кубовые остатки производства установки ЭП-450 Ангарской нефтехимической компании. Выбор объекта связан с поиском новых сырьевых ресурсов для производства