

- нения с момента приготовления образцов до начала измерения и материала подложки.
- Установлено, что независимо от толщины пленок  $WO_3$  (20...100 нм), времени выдержки образцов в атмосферных условиях (2...180 ч), материала подложки (фторопласт 4, стекло ГОСТ 9284–59) на кинетических кривых тока, измеренных для систем  $Cu - WO_3 - Cu$ , проявляются три участка: резкое возрастание тока (начальный максимум), участок уменьшения тока и стационарный участок.
  - Показано, что в результате воздействия внешнего напряжения в диапазоне  $\pm 10$  В запасаения энергии в системах  $Cu - WO_3 - Cu$  не наблюдается.
  - Установлено, что значения стационарного тока в системах  $Cu - WO_3 - Cu$  зависят от толщины пленки  $WO_3$ . Обнаружено аномальное увеличение стационарного тока при толщине пленок  $WO_3 \approx 35$  нм.
  - Показано, что при хранении системы  $Cu - WO_3 - Cu$  релаксируют. Релаксация систем  $Cu - WO_3 - Cu$  на стеклянных носителях завершается через  $\sim 48$  ч, а на фторопластовых – через  $\sim 180$  ч.
  - Установлено влияние материала подложки на кинетические закономерности тока релаксации в системах  $Cu - WO_3 - Cu$ .

*Работа поддержана грантом Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ – 20.2003.3.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лусис А.Р. Электрохромный эффект и электрохромные материалы: физика и применение // Оксидные электрохромные материалы. Межвуз. сб. научн. трудов. – Рига: Изд-во ЛГУ им. П. Стучки, 1981. – С. 13–37.
- Гуревич Ю.Я. Твердые электролиты. – М.: Наука, 1986. – 176 с.
- Хамитов М.М., Суевой Э.П., Баранников А.В., Шустов М.А. Направленное регулирование фоточувствительности  $WO_3$  // Бессеребряные и необычные фотопроцессы: Тезисы докл. III Всесоюзн. конф. – Вильнюс, 1980. – С. 199–200.
- Лусис А.Р., Клеперис Я.Я. Электрохромные зеркала – твердотельные ионные устройства // Электрохимия. – 1992. – Т. 28. – № 10. – С. 1450–1455.
- Maosong Tong, Guorui Dai.  $WO_3$  thin film prepared by PECVD technique and its gas sensing properties to  $NO_2$  // Journal of Materials Science. – 2001. – V. 36. – P. 2535–2538.
- Giulio M.D., Manno D. Sputter deposition of tungsten trioxide for gas sensing applications // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 1998. – V. 9. – P. 317–322.
- Метфессель С. Тонкие пленки, их изготовление и измерение. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1963. – 272 с.
- Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 592 с.
- Суевой Э.П., Титов И.В., Бугерко Л.Н. Контактная разность потенциалов для азидов свинца, серебра и таллия // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 2. – С. 79–83.
- Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. – Киев: Наукова думка, 1981. – 340 с.
- Минайчев В.Е. Нанесение пленок в вакууме // Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники. – М.: Высшая школа, 1989. – 110 с.
- Бин С.В., Борисова И.В., Титов И.В. Измерение электропроводности пленок  $WO_3$  в зависимости от их толщины // Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты: Труды VIII Междунар. научно-практ. конф. – Кемерово, 2005. – С. 421–424.
- Борисова Н.В., Титов И.В., Суевой Э.П. Влияние светового излучения на системы « $WO_3 - Cu$ » // Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты: Труды VIII Междунар. научно-практ. конф. – Кемерово, 2005. – С. 179–181.
- Борисова Н.В., Суевой Э.П., Титов И.В. Закономерности изменения свойств пленок меди в процессе термообработки // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 1. – С. 86–90.

УДК 678.761.002.2

### КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

В.Г. Бондалетов, Е.П. Фитерер, Л.И. Бондалетова, С.С. Новиков

Томский политехнический университет  
E-mail: fiterer2000@yandex.ru

*Представлена оценка получения нефтеполимерных смол каталитическими методами. Исследована возможность использования перспективных узких фракций, образующихся при разделении жидких продуктов пиролиза для получения нефтеполимерных смол с использованием катализаторов на основе комплексов  $TiCl_4$  с алюминийорганическими соединениями. Установлена связь условий проведения процесса с выходом и свойствами синтезированных смол.*

В настоящее время производство низших олефинов осуществляется пиролизом углеводородного сырья. Состав и выход побочных жидких продуктов пиролиза (ЖПП) зависит от условий их получения и

природы исходного сырья. Выход ЖПП при пиролизе прямогонного бензина может достигать 20 %, поэтому существует необходимость в разработке рентабельных и малоотходных процессов их переработки.

Одним из путей использования ЖПП является их полимеризация с целью получения нефтеполимерных смол (НПС), являющихся термопластичными полимерами с температурами размягчения от 60 до 150 °С. НПС – дешёвые и доступные полимеры, обладающие ценными свойствами: хорошей растворимостью в углеводородных растворителях, высокой кислото-щелочестойкостью, совместимостью с окисленными растительными маслами и алкидными олигомерами. Интерес к НПС обусловлен доступностью сырьевой базы и возможностью использования их в качестве заменителей природных продуктов.

Первоначально был распространён метод получения НПС, предложенный в качестве способа очистки ЖПП от непредельных соединений [1]. Он предполагал использование в процессе полимеризации 0,5...2 %  $H_2SO_4$  (либо в сочетании с  $AlCl_3$ ) от массы ЖПП, и его привлекательность состояла в том, что катализатор (**Кт**) представляет собой жидкость, при хранении и дозировании которой не возникает особых проблем. Кроме того,  $H_2SO_4$  хорошо растворима во фракции. Таким способом можно получать продукт с выходом 30...40 % при нормальных условиях и использовать оборудование, не требующее высоких прочностных характеристик. Однако, использование  $H_2SO_4$  требует применения коррозионноустойчивых материалов: легированных марок стали, чугуна, кислото-щелочестойких эмалей. Цвет полученных НПС не позволяет использовать их в производстве светлых лакокрасочных продуктов. Кроме того, параллельно с основной реакцией полимеризации протекают процессы сульфирования углеводородов по ароматическим и непредельным связям; при нейтрализации **Кт** водными растворами  $NaOH$  или  $NH_3$  образуются поверхностно-активные вещества, которые приводят к образованию стойких эмульсий. Поэтому получение НПС в товарной форме требует специальных приемов или антивспенивателей, применение которых удорожает процесс и присутствие которых не всегда желательно.

Далее способы применения протонных кислот для получения НПС были усовершенствованы. В качестве **Кт** было предложено применять  $H_3PO_4$  в смеси с  $H_2SO_4$  [2], сульфокатиониты [3]. В изобретении [4] была использована каталитическая система (**КС**)  $RSO_3H \cdot 2CH_3COOH$  для полимеризации непредельных углеводородов фракций ЖПП, не прореагировавших на первом, термическом этапе полимеризации. Надо отметить, что каждый из способов наряду с некоторыми преимуществами, по сравнению с сернокислотным, обладает рядом специфических недостатков, которые не позволили им выйти за пределы лабораторных или опытных разработок.

Технология получения НПС с применением HF в качестве **Кт** подробно изложена в работе [5]. Основным недостатком этого метода является высокая токсичность фтористого водорода, требующая высокой герметичности аппаратуры. При попадании в систему воды образуется плавиковая кислота,

вызывающая повышенную коррозию оборудования. Технологическая схема полимеризации газообразным HF отличается от схемы с жидким **Кт** тем, что вместо хорошо охлаждаемого реактора с мешалкой устанавливают абсорбер и реактор, в который через барботер поступает газообразный HF. Температура не должна быть выше 30...40 °С. После достижения требуемой степени конверсии полимеризат нагревается и происходит удаление HF из реакционной массы в основном, оставшийся в продукте HF удаляется путем щелочной отмывки. Количество HF, циркулирующего в системе, составляет 10...12 % от количества сырья в реакторе. В присутствии газообразного HF смолы получают более светлыми, чем с жидким HF. Достоинствами этого метода являются меньшее количество нерастворимых и неплавких смол и отсутствие эмульсий.

Применение в качестве **Кт** кислот Льюиса позволило упростить технологию выделения НПС. В работах [1, 6–8] разработан способ получения НПС с использованием порошкообразного  $AlCl_3$ , позволяющий получить прозрачную тугоплавкую смолу с температурой плавления 85...90 °С. В монографии [5] представлен опыт промышленного использования сухого  $AlCl_3$  в полимеризации широкой фракции ЖПП (н. к. – 200 °С), приведены данные материального баланса производства и физико-химические характеристики продуктов. В дальнейшем этот способ получил развитие у отечественных [9, 10] и зарубежных [11, 12] авторов. В работе [13] были рассмотрены результаты использования  $AlCl_3$  для полимеризации фракций 140...200 °С ЖПП, образующихся при пиролизе природного газа, бензина, керосина и легкого газойля. Выход НПС максимален при использовании бензина в качестве сырья, а с его утяжелением снижается с одновременным снижением молекулярной массы и температуры размягчения.

Сухой  $AlCl_3$  наряду с такими преимуществами, как доступность, дешевизна, высокая активность и невысокая требовательность к содержанию воды и других примесей, имеет ряд недостатков:

1. Высокая гигроскопичность, осложняющая дозирование **Кт** и равномерность его распределения в реакционной массе ввиду агрегатирования, что приводит к недостаточно четкой воспроизводимости технологического процесса. Кроме того, это приводит к фактическим потерям **Кт** ввиду его частичной дезактивации из-за гидролиза. Высокая гигроскопичность требует пневмотранспорта с использованием газа высокой степени осушки, что приводит к дополнительным издержкам.
2. Гидролиз части  $AlCl_3$  приводит к выделению в атмосферу хлористого водорода, приводящего к снижению срока эксплуатации оборудования и ухудшению экологической обстановки.

И, тем не менее, использование  $AlCl_3$  получило наибольшее распространение в мировой практике. Для устранения недостатков был разработан путь создания жидких комплексов  $AlCl_3$ , по активности

не уступающих порошкообразному. С целью повышения растворимости  $AlCl_3$  в ЖПП к нему стали добавлять кислород- и галогенсодержащие соединения:  $HCl$  [14, 15], карбоновые кислоты [16], их ангидриды [17, 18] и галогенангидриды [19], окиси олефинов [20], ароматические и алифатические эфиры [21, 22], одноатомные и многоатомные [23] спирты. В работе [24] в качестве промоторов предложены амины и меркаптаны. Авторы статьи [25] утверждают, что низшие спирты обладают собственной специфической кислотностью, вследствие чего система  $AlCl_3 \cdot CH_3COCH_3 \cdot C_4H_9OH \cdot H_2O$  является наиболее эффективной для олигомеризации пиперилена (компонент фракции  $C_5$ ). В работе [26] рассмотрены результаты полимеризации фракции  $C_9$  в присутствии комплексов  $AlCl_3 \cdot C_2H_5OH$  и  $AlCl_3 \cdot C_6H_5CH_3 \cdot H_2O$ . Для первого комплекса было показано, что кривая зависимости молекулярной массы от соотношения  $C_2H_5OH:AlCl_3$  имеет экстремальный характер с максимумом в области 1,5:1. Делается вывод об ингибировании механизма катионной полимеризации. В качестве интересных результатов этой работы следует отметить, что с повышением температуры полимеризации снижается цвет смолы от 255 до 220 ед. по йодометрической шкале (ЙМШ). При использовании второй **КС** было отмечено, что повышение температуры процесса от 60 до 80 °С приводит к увеличению выхода смолы от 18,7 до 50,9 % (что для этого интервала температур весьма необычно) при увеличении цвета от 65 до 110 ед.

В работе [16] также предлагается использование других галогенидов алюминия в присутствии кислородсодержащих промоторов, однако дальнейшие лабораторные исследования результаты не распространились.

Результаты применения  $FeCl_3$  для полимеризации фракции 130...260 °С ЖПП представлены в работах [3, 27]. Данные по использованию  $FeCl_3$  в количестве от 4 до 10 % при температурах 40...80 °С и продолжительности процесса от 5 до 90 мин показали, что оптимальными условиями являются: 6 %, 60 °С и 40 мин. При этом выход составил 25,9 %, температура размягчения – 81 °С. Однако на стадии выделения смолы при промывке водой происходило выделение  $HCl$ , и вместе с гидратом железа образовывалась устойчивая эмульсия. В качестве варианта была предложена гетерогенная система:  $FeCl_3$  (5 %) на силикагеле. Выход смолы составил 23,9 %, устранены неудобства работы с эмульсиями. Отработанный **Кт** легко регенерируется промывкой свежей порции сырья. Работа с комплексом  $FeCl_3 \cdot H_2O_2$  показала возможность достижения выхода смол 30,6 % для фракции 130...260 °С и 27,3 % для фракции 160...230 °С с температурами размягчения 81,5 и 88 °С, соответственно.

В ряде работ рассматриваются результаты полимеризации фракций ЖПП в присутствии  $BF_3$  [28], его комплексов с эфирами [29, 31], фенолом, спиртами [30, 32], аминами [32], гидроперекисями углеводородов [30] и водой [33]. В частности, в ра-

боте [29] рассмотрены закономерности полимеризации фракции 25...200 °С и фракции 25...80 °С ЖПП при 40 °С в интервале концентраций комплекса  $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$  от 0,1 до 0,4 %. Были получены смолы с молекулярной массой от 200 до 350, которая возрастала при в ходе полимеризации. На основании ИК- и ЯМР  $^1H$ -спектров сделан вывод о преимущественной олигомеризации диеновых и алкенилароматических углеводородов. Следует отметить невысокий выход олигомера (до 8 %), что указывает на низкую активность **Кт** в условиях проведения эксперимента.

В ряде работ указывается на возможность применения  $SnCl_4$  в качестве **Кт** полимеризации фракции  $C_5$  ЖПП [15] и ароматической фракции крекинга нефти [32].

В современных работах разрабатывается тема использования хлоридов  $Ti$  для полимеризации фракций крекинга нефти и ЖПП.  $TiCl_4$  является доступным реагентом, его применение в производстве НПС имеет промышленное значение, в частности, при полимеризации фракции  $C_5$  [15, 34] или пиперилена (пипериленовой фракции) [35] при получении олифы СКОП. В работе [36] предложено использовать **Кт** Фриделя-Крафтса, включающие  $TiCl_4$ , для полимеризации нефтяных крекинг-фракций 140...280 °С и их модификации различными диенофилами для повышения адгезии углеводородных смол. Авторами статьи [37] при катионной олигомеризации пиперилена предложено использовать эфиры титана, однако отмечается их низкая каталитическая активность. Также рассмотрены вопросы каталитической активности смешанных эфиратов  $AlCl_3-TiCl_4$ . В работе [38] при полимеризации фракций ЖПП (130...190 °С) прямогонного бензина с различным соотношением основных мономеров (стирол:дициклопентадиен) было показано, что использование одного  $TiCl_4$  в качестве **Кт** приводит к невысокому выходу смолы с высоким цветом (1400...1500).

В патентах [39–41] для синтеза НПС из высокотемпературных фракций ЖПП предложено в качестве **КС** использовать  $TiCl_4$  и  $Al(C_2H_5)_3$ ,  $Al(C_2H_5)_2Cl$  и  $Al(изо-C_4H_9)_3$ , в том числе и отходы производств  $TiCl_3$  ( $TiCl_4$  с небольшим содержанием  $TiCl_3$ ) и алюминийорганических соединений (АОС), содержащие смешанные алюминийалкилгалогениды, алюмоксаны и незначительные количества  $AlCl_3$ . Полученные смолы обладали более высокими характеристиками, нежели получаемые с  $TiCl_4$ . Далее способ был расширен для полимеризации смесей фракции  $C_5$  и тяжелой пиролизной смолы (ТПС) [42, 43]. Рассмотрены **КС** с использованием  $TiCl_4-CH_3COOH$ ,  $TiCl_3-Al(изо-C_4H_9)_3$  и  $TiCl_4-Al(изо-C_4H_9)_3$  в полимеризации фракций  $C_5$  и ТПС [42]. Было показано, что катионная полимеризация протекает с невысоким выходом, образуя продукт с низкой молекулярной массой и пониженной температурой размягчения для обоих видов сырья. Сравнение систем  $TiCl_3-Al(изо-C_4H_9)_3$  и  $TiCl_4-Al(изо-C_4H_9)_3$  показало более высокую актив-

ность  $TiCl_4$  – содержащей **КС**, использованной в дальнейшем при полимеризации смеси ТПС- $C_9$  в соотношении 2,5:1. Выход смол превышает выход из индивидуальных фракций, что требует объяснений. Оптимальное соотношение  $Ti:Al$  равно 6,4. В работе [43] рассматриваются особенности в использовании **КС**, связанные с условиями их приготовления. Показано, что высшая активность системы  $TiCl_4-Al(изо-C_4H_9)_3$  достигается при температуре созревания 0 °С, однако лучшая термостабильность – при температуре 20 °С. Однако, не предложены к рассмотрению результаты влияния времени созревания  $TiCl_3$  на его активность, что позволило бы снять вопросы о гомогенности или псевдогетерогенности рассматриваемых **КС**. Также рассмотрено влияние порядка введения компонентов **КС** на результаты сополимеризации. Показано, что полимеризация протекает с лучшим выходом в ароматических растворителях.

Сведения о теоретических основах и практическом опыте использования **КС** на основе хлоридов титана и АОС при полимеризации фракций ЖПП не носят систематического характера. Исследования могут быть обоснованы использованием в производствах полиолефинов микросферических катализаторов на основе  $TiCl_3$  и АОС, производимых на этом же предприятии. Использование результатов работ [39–41] дает возможность реализовать безотходные технологии производства полиолефинов.

В работах [38, 44] были рассмотрены основные закономерности синтеза НПС из некоторых фракций ЖПП, выкипающие в интервале температур 130...190 °С, имеющие различный фракционный и индивидуальный состав. Фракции отличаются по содержанию основных мономеров. В стирол-инденной фракции (СИФ) преобладают мономеры ароматического ряда, отношение суммы которых к дициклопентадиену составляет 1,33. Для фракции, названной нами дициклопентадиеновой (ДЦПДФ), это отношение составляет 0,28...0,29 (табл. 1).

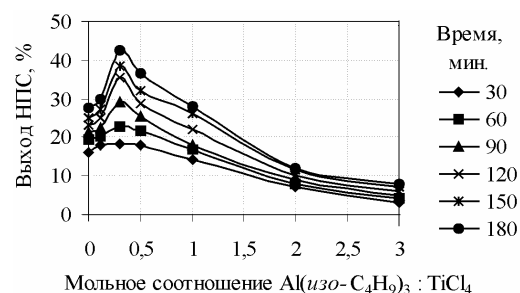
**Таблица 1.** Индивидуальный состав фракций, %

Компоненты	СИ Ф	ДЦПДФ		$C_9$
		1	2	
Бензол	1,9	2,3	1,8	0,9
Толуол	10,5	8,3	7,2	9,4
Этилбензол	3,8	1,7	2,4	4,1
м-, п-Ксилолы	10,9	6,2	4,6	17,6
Мезитилен	2,4	1,8	1,7	1,2
Стирол	17,8	9,8	4,7	29,1
$\alpha$ -Метилстирол	2,8	1,9	1,2	0,7
Дициклопентадиен	19,3	46,7	50,8	22,4
Винилтолуолы	2,8	0,8	6,3	5,1
Индан	0,7	–	–	0,2
Инден	2,3	0,5	2,6	1,3
Неароматические $C_6+C_8$	14,1	13,6	7,8	3,5
Неидентифицированные ароматические углеводороды	6,9	2,9	5,7	0,8
Неидентифицированные углеводороды	3,8	3,5	3,2	1,7

Разница в составах потребовала отдельного изучения закономерностей синтеза НПС. Были использованы **КС** на основе  $TiCl_4$  и  $Al(C_2H_5)_3$  [38],  $Al(C_2H_5)_2Cl$  [44]. При выборе оптимального мольного соотношения  $Al:Ti$  было обнаружено, что функция выхода НПС от этого соотношения при фиксированном времени реакции имеет экстремальный характер, причем максимум выхода приходится на интервал соотношений от 1,0:0,3 до 1,0:1,0, при этом как величина выхода НПС, так и величина этого соотношения зависят от структуры АОС и вида фракции. Также было установлено, что зависимость температуры размягчения от соотношения  $Al:Ti$  имеет аналогичный вид. Снижение температуры процесса при времени реакции 180 мин. не приводит к улучшению цвета смолы и увеличению температуры размягчения.

В настоящей работе продолжены исследования полимеризации фракций ЖПП с использованием **КС** на основе  $TiCl_4$  и АОС (в данном случае  $TiCl_4-Al(изо-C_4H_9)_3$ ), а также сделано сравнение с системами  $TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$  и  $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$ . В качестве исходного сырья для получения НПС использовали фракции ЖПП, табл. 1, а также типовую фракцию  $C_9$ . Состав фракций определяли при помощи газожидкостной хроматографии, хроматограф ЛХМ-80 с ионизационно-пламенным детектором, колонка 0,25 мм×30 м, полифенилметилсилоксан, азот. Идентификацию проводили методом добавки и по времени удерживания.

Полимеризацию проводили в стеклянном реакторе, снабженном механической мешалкой, температура 80 °С, время с момента выхода на режим – 180 мин. Компоненты **КС** вводили в реакционную массу последовательно, вначале  $TiCl_4$ , затем  $Al(изо-C_4H_9)_3$ , в течение 3 мин. при 25 °С. Концентрация  $TiCl_4$  – 2 %, интервал соотношений  $TiCl_4:Al(изо-C_4H_9)_3$  от 1,0:0,0 до 1,0:3,0. Графики зависимости выхода НПС от соотношений  $TiCl_4:Al(изо-C_4H_9)_3$  представлены ниже.



**Рис. 1.** Зависимость выхода НПС<sub>СИФ</sub> от мольного соотношения  $Al(изо-C_4H_9)_3:TiCl_4$ .

НПС, полученные с использованием **КС**  $TiCl_4-Al(изо-C_4H_9)_3$ , были идентифицированы с помощью ЯМР  $^1H$ -спектров (рис. 3, 4), которые однозначно указывают на их принципиально различные углеводородный состав и структуру.

Для НПС, полученной из СИФ, характерно большое содержание ароматических фрагментов

(6,2...8,0 м.д.), незначительное число двойных связей (4,0...6,2 м.д.), и малая разветвленность парафиновой цепи (0,5...1,05 м.д.), которая естественно объясняется небольшим содержанием  $\alpha$ -метилстирола и неопределяемых метилдициклопентадиенов в исходной фракции. О содержании фрагментов винилтолуолов и индена трудно судить по интенсивности сигналов в области 2,0...3,6 м.д. из-за наложения на сигналы протонов алкоксидов металлов КС (рис. 3). Для смолы, полученной из ДЦПДФ, характерно большое содержание двойных связей и незначительное – ароматических фрагментов, что указывает на дициклопентадиеновый состав НПС. Сигналы мостиковых протонов норборненовых фрагментов (2,0...3,6 м.д.) также не идентифицируются (рис. 4).

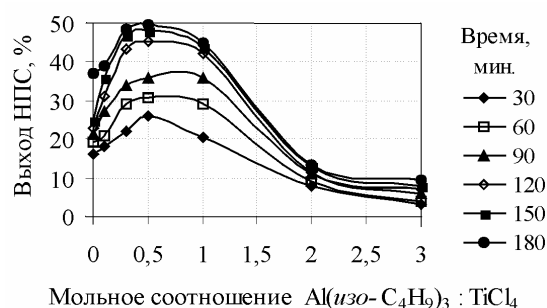


Рис. 2. Зависимость выхода НПС<sub>ДЦПДФ</sub> от мольного соотношения  $Al(изо-C_4H_9)_3 : TiCl_4$

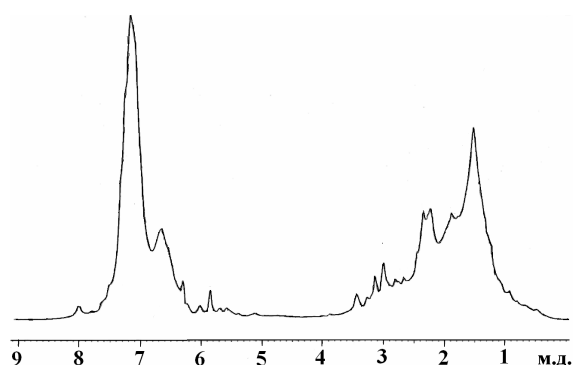


Рис. 3. ЯМР <sup>1</sup>H-спектр НПС<sub>СИФ</sub>, соотношение  $TiCl_4 : Al(изо-C_4H_9)_3$  равно 1:0,3

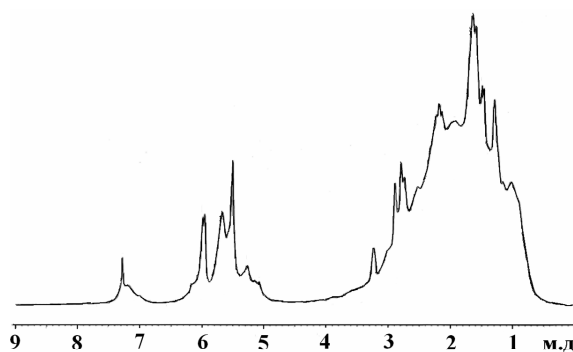


Рис. 4. ЯМР <sup>1</sup>H-спектр НПС<sub>ДЦПДФ</sub>, соотношение  $TiCl_4 : Al(изо-C_4H_9)_3$  равно 1:0,5

Кинетические исследования полимеризации [39, 44] показали, что при оптимальных соотношениях компонентов КС процесс близок к завершению в первые 20...30 мин. (выход 70...90 % от максимального), в то время как для остальных соотношений  $Al : Ti$  этот результат близок к 20...25 %. Следует отметить, что полимеризация с использованием индивидуального  $TiCl_4$  в качестве Кт не приводит к высоким выходам НПС, значительно уступающая цвет. Максимальный выход НПС достигается в интервале мольных соотношений  $TiCl_4 : Al(изо-C_4H_9)_3$  от 1,0:0,3 до 1,0:0,5 для обеих фракций. В табл. 2 представлены характеристики полученных НПС, а также смол, полученных с использованием  $TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$  и  $TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$ .

Таблица 2. Физико-химические свойства нефтеполимерных смол (80 °С, 180 мин.)

Тип смолы	Соотношение компонентов Кт	Выход НПС, %	$T_{РАЗМ.}^*$ по КиШ, °С	Мол. масса, г/моль	Цвет по ЙМШ
НПС <sub>СИФ</sub>	$TiCl_4$	28	96	328	1500
НПС <sub>ДЦПДФ</sub>	$TiCl_4$	38	99	197	1400
НПС <sub>СИФ</sub>	$TiCl_4 : Al(изо-C_4H_9)_3$				
	1,0:0,3...0,5	37...43	78...82	380...450	200...300
	1,0:1,0	28	60	260	300
НПС <sub>ДЦПДФ</sub>	$TiCl_4 : Al(изо-C_4H_9)_3$				
	1,0:0,3...0,5	48...50	75...80	280...350	220...250
	1,0:1,0	44	68	250	250
НПС <sub>СИФ</sub>	$TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$				
	1,0:0,3...0,5	48...56	95...104	300...370	200...220
	1,0:1,0	59	114	460	180
НПС <sub>ДЦПДФ</sub>	$TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$				
	1,0:0,3...0,5	57...65	91...105	220...250	250...280
	1,0:1,0	54	101	217	280
НПС <sub>СИФ</sub>	$TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$				
	1,0:0,3...0,5	62-63	92...102	360...480	200...250
	1,0:1,0	53	96	370	300
	1,0:2,0	38	89	360	300
НПС <sub>ДЦПДФ</sub>	$TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$				
	1,0:0,3...0,5	54...63	87...91	200...220	200...220
	1,0:1,0	68	109	292	250
	1,0:2,0	43	103	260	250

\* Температура размягчения по методу кольца и шара

При оценке каталитической активности рассматриваемых КС по отношению к фракциям ЖПП следует учитывать, что для каждого АОС существует собственное оптимальное соотношение  $Ti : Al$ . Так, КС с  $Al(изо-C_4H_9)_3$  наименее активны, а в активностях КС с участием  $Al(C_2H_5)_2Cl$  и  $Al(C_2H_5)_3$  в полимеризации СИФ и ДЦПДФ происходит некоторая инверсия, но в целом они приблизительно одинаковы. Исходя из этого, более приемлемой является КС с  $Al(C_2H_5)_3$ .

В заключении следует отметить, что получение НПС каталитическими методами позволяет получить НПС с разным набором характеристик и, соответственно, расширенным ассортиментом. Правильно понимая проблемы, связанные с КС, производители НПС могут оценить преимущества этих методов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Потоловский Л.А. Синтетическая смола из продуктов пиролиза нефти // Известия АН СССР. – 1938. – № 3. – С. 609–615.
2. Kirk O. Encyclopedia of Chemical Technology. V. 4. – N.Y., 1954. – 594 p.
3. Шихализаде П.Д. Исследования в области получения нефтеполимерных смол с изысканием новых направлений их использования // Вопросы химии и химической технологии нефти и газа (Грозный). – 1978. – № 1. – С. 120–126.
4. А.с. 1063086 СССР. МКИ C08F 240/00, C07C 2/04. Способ переработки жидких продуктов пиролиза / С.М. Алиев и др. Заявлено 12.03.1982; Оpubл. 25.04.1996, Бюл. № 4.
5. Алиев В.С., Альтман Н.Б. Синтетические смолы из нефтяного сырья. – М., Л.: Химия, 1965. – 156 с.
6. Потоловский Л.А. Синтетические нефтеполимерные смолы из продуктов пиролиза нефти // Азербайджанское нефтяное хозяйство. – 1936. – Т. 172. – № 4. – С. 73–80.
7. Потоловский Л.А. Синтез нефтеполимерной смолы из продуктов пиролиза нефти // Азербайджанское нефтяное хозяйство. – 1936. – Т. 179. – № 11. – С. 46–51.
8. Потоловский Л.А. Синтетические смолы из продуктов пиролиза нефти // Азербайджанское нефтяное хозяйство. – 1938. – Т. 194. – № 2. – С. 50–53.
9. Алиев В.С. и др. Получение полимерных смол из продуктов вторичного происхождения // Химия и технология топлив и масел. – 1968. – № 5. – С. 4–5.
10. Варшавер Е.М. и др. Влияние способа полимеризации на некоторые показатели нефтеполимерных смол и их качество // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1978. – № 5. – С. 33–35.
11. Pat. 4358574 USA. МКИ C08F 236/04. Production of hydrocarbon resins and product resulting there from / V.L. Hughes. Заявлено 19.01.1981; Оpubл. 09.11.1982. РЖХ 13С363П, 1983.
12. Заяв. 2506773 Франция. МКИ C08F 277/00, C08F 257/00. Углеводородные ароматические смолы, содержащие винилкетогруппы и их применение для получения полимеров путем анионной полимеризации // Х. Мехалл. Заявлено 26.05.1981; Оpubл. 3.12.1982. РЖХ 13С321П, 1984.
13. Хавкина О.Д., Сагадеева В.К., Фарбер М.Ф. Получение нефтеполимерных смол на базе жидких продуктов пиролиза // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1973. – № 1. – С. 4–6.
14. Pat. 1360389 UK. МКИ C07C 7/18. Synthetic resins derived from petroleum / P. Herworth, I. Ripley, S.N. Stanley. Заявлено 07.09.1970; Оpubл. 17.07.1975. РЖХ 15С305П, 1975.
15. Pat. 1404580 UK. МКИ C08F 240/00. Synthetic resins derived from petroleum / D.A. Younger. Заявлено 15.12.71. Оpubл. 3.09.75. РЖХ 16С309П, 1976.
16. Пат. 55-22487 Япония. МКИ C08F 240/00, C08 F4/14. Получение нефтяных смол / И. Хиродзи и др. Заявлено 19.07.1972; Оpubл. 17.06.80. РЖХ 9П209П, 1981.
17. Заяв. 53-10687 Япония. МКИ C08F 240/00. Малоокрашенные нефтяные смолы / К. Кэнъити. Заявлено 16.07.1976; Оpubл. 31.01.1978. РЖХ 23С258П, 1978.
18. Пат. 178262 Польша. МПК C08F 12/06. Способ получения углеводородных смол / В. Тежа и др. Заявлено 14.12.1994; Оpubл. 31.03.2000. РЖХ 00.12-19С.488П.
19. Заяв. 53-10686 Япония. МКИ C08F 240/00. Нефтяные смолы с низкой окрашиваемостью / К. Кэнъити. Заявлено 16.07.1976; Оpubл. 31.01.1978. РЖХ 23С259П, 1978.
20. Пат. 55-22406 Япония. МКИ C08F 240/00, C08F 4/14. Способ получения нефтяных смол / И. Хиродзи и др. Заявлено 19.07.1972; Оpubл. 08.01.1980. РЖХ 5П231П, 1981.
21. Капуцкий Ф.Р. и др. Получение углеводородных пленкообразующих смол из фракции C<sub>4</sub> и других углеводородных мономеров // Вестник Белорусского государственного университета. Сер. 2. – 1999. – № 3. – С. 11–14.
22. Пат. 2057764 Россия. МКИ C08F 240/00. Способ получения нефтеполимерных смол / В.П. Мардыкин и др. Заявлено 18.06.1992; Оpubл. 10.04.1996, Бюл. № 10.
23. Заяв. 53-111388 Япония. МКИ C08F 240/00. Получение хорошо растворимых нефтяных смол / О. Масааки, С. Мицутака. Заявлено 11.03.1977; Оpubл. 28.09.1978. РЖХ 18С293П, 1979.
24. А.с. 1027174 СССР. МКИ C08F 236/04, C08F 12/44. Способ получения синтетической олифы / Б.И. Попов и др. Заявлено 11.03.1982; Оpubл. 19.11.1983, Бюл. № 25.
25. Азанов Р.З., Ахмедьянова Р.А., Попов Б.И. Промотирование каталитических систем на основе AlCl<sub>3</sub> в углеводородных растворах // Химия и химическая технология. – 2003. – Т. 46. – № 2. – С. 122–125.
26. Мокрый Е.М., Никулишин И.Е., Дзіняк Б.О. Синтез нафтополимерных смол в присутствии комплексных катализаторов на основе хлориду алюминію // Доп. НАН України. – 1995. – № 6. – С. 109–112.
27. Шихализаде П.Д., Гухман Л.А. Исследования в области нефтеполимерных смол // Труды АЗИНЕФТЕХИМА. – 1967. – № 24. – С. 135–136.
28. Pat. 2712538 USA. МКИ C08F 240/00. Synthetic resins from hydrocarbons pyrolysis products / F. Wadsworth. Заявлено 05.07.1955; Оpubл. 13.03.1956. РЖХ 12523П, 1957.
29. Алексеев А.П., Леоненко В.В., Сафонов Г.А. Закономерности синтеза нефтеполимерных смол из пироконденсата в присутствии эфира трифтористого бора // Синтез на основе продуктов нефтехимии: Сб. науч. тр. под ред. Ф.Г. Унгера. – Новосибирск, 1990. – С. 291–294.
30. Заяв. 56-106912 Япония. МКИ C08F 240/00, C08F 4/00. Получение углеводородных смол / Я. Кацуми и др. Заявлено 30.01.1980; Оpubл. 25.08.1981. РЖХ 15С433П, 1982.
31. Pat. 3775381 USA. МКИ C08F 3/48. Process for preparing a modified petroleum resin for use in gravure ink / H. Hayashi et al. Заявлено 29.12.1971; Оpubл. 27.11.1973. РЖХ 20С1028П, 1975.
32. Заяв. 57-195715 Япония. МКИ C08F 240/00, C08F 6/08. Способ получения нефтяных смол / Т. Сайто, Т. Ивасита. Заявлено 28.05.1981; Оpubл. 01.12.1982. РЖХ 24С491П, 1983.
33. Заяв. 3324817 ФРГ. МКИ C08F 12/00. Ароматические углеводородные смолы, модифицированные кислотами и способ их получения / В. Люк, Г. Бенек, Б. Фридрих. Заявлено 09.07.1983; Оpubл. 17.01.1985. РЖХ 19С462П, 1985.
34. Пат. 2117013 Россия. МПК C08F 240/00. Способ получения нефтеполимерных смол / Б.И. Попов и др. Заявлено 01.07.1993; Оpubл. 10.08.1998, Бюл. № 22.
35. А.с. 1030375 СССР. МКИ C08F 236/04, C08F 4/06. Способ получения синтетической олифы / Б.И. Попов и др. Заявлено 05.01.1982; Оpubл. 12.03.1984. Бюл. № 27.
36. Заяв. 55-31828 Япония. МКИ C08F 240/00, C09 D5/00. Получение термостабильных смол / К. Сигэру, А. Муцухиро. Заявлено 28.08.1978; Оpubл. 06.03.1980. РЖХ 6С272П, 1981.
37. Мардыкин В.П. и др. Катионная олигомеризация пиперилена на эфирах хлоридов титана и алюминия // Журнал прикладной химии. – 1998. – Т. 71. – № 6. – С. 1041–1043.
38. Фитерер Е.П., Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И. Полимеризация высококипящих фракций пироконденсата на каталитических системах типа Циглера-Натта // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47. – № 1. – С. 127–130.

39. Пат. 2079514 Россия. МПК C08F 240/00. Способ получения нефтеполимерных смол / Г.Л. Сухих, В.Г. Бондалетов, В.М. Марейчев. Заявлено 07.04.1994; Опубл. 20.05.1997, Бюл. № 14.
40. Пат. 2076875 Россия. МПК C08F 240/00. Способ получения нефтеполимерных смол / В.Г. Бондалетов и др. Заявлено 29.11.1994; Опубл. 10.04.1997, Бюл. № 10.
41. Пат. 2109762 Россия. МПК C08F 240/00. Способ получения нефтеполимерных смол / Г.Л. Сухих и др. Заявлено 29.11.1994; Опубл. 27.04.1998, Бюл. № 12.
42. Леоненко В.В. и др. Полимерные модификаторы для нефтяного битума из жидких продуктов пиролиза // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. – М.: ЦНИИТЭнефтехим. – 1997. – № 11. – С. 27–29.
43. Новоселова Л.Ю. Каталитические системы Циглера-Натта для синтеза тёмных нефтеполимерных смол // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. – М.: ЦНИИТЭнефтехим. – 1999. – № 1. – С. 22–25.
44. Фитерер Е.П. и др. Исследование взаимодействия некоторых фракций пироконденсата с каталитической системой  $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_2Cl$  // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47. – № 10. – С. 101–104.

УДК 665.7.038:547.313

## АНТИТУРБУЛЕНТНАЯ ПРИСАДКА СУСПЕНЗИОННОГО ТИПА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ ВЫСШИХ $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ

Г.В. Несын, Ю.В. Сулейманова, Н.М. Полякова, Г.П. Филатов

Томский политехнический университет  
E-mail: nesyn@yahoo.com

*Анализируются закономерности поведения в турбулентном режиме течения полимерных нефтерастворимых присадок, используемых для увеличения пропускной способности нефтепроводов, обсуждаются критерии качества антитурбулентных присадок к нефти, представлена лабораторная технология получения присадки суспензионного типа на основе высших поли- $\alpha$ -олефинов.*

Трубопроводный транспорт нефти – важнейшая составляющая нефтехимического комплекса России в силу специфики географии нефтяных месторождений и рынка потребления углеводородного сырья. Применение антитурбулентных присадок является гораздо менее затратным способом увеличения пропускной способности нефтепроводов, чем строительство новых, либо расширение (лупингование) старых. В условиях роста добычи нефти разработка эффективных агентов снижения ее гидродинамического сопротивления является актуальной задачей. Введение их в поток в концентрациях порядка 10...30 г на одну тонну нефти позволяет увеличивать пропускную способность нефтепроводов на 15...25 % в зависимости от диаметра.

Разработка эффективных агентов снижения сопротивления углеводородных жидкостей напрямую связана с исследованием закономерностей поведения разбавленных растворов полимеров в турбулентном режиме течения. Изучение влияния таких факторов, как молекулярная масса  $M$  и химический состав полимера, его концентрация  $C$  и конформационное состояние в разбавленном растворе, даёт представление о феноменологии эффекта снижения гидродинамического сопротивления (эффекта Томса), что, в свою очередь, позволяет результативно его применять.

### Экспериментальная часть

Объектами исследования были выбраны полиоктен и октен-деценовый сополимер – полиме-

ры ряда высших поли- $\alpha$ -олефинов. Полимеризацию проводили в среде углеводородного растворителя [1] или в массе мономера [2], используя микросферический трихлорид титана МСК в качестве инициатора и диэтилалюминийхлорид в качестве сокатализатора.

Величину гидродинамического сопротивления измеряли на турбулентном реометре капиллярного типа (рис. 1).

Основными его элементами являются цилиндр, капилляр и приёмник. Жидкость заливали в цилиндр и давлением газа создавали турбулентный поток через капилляр. В верхней и нижней частях приёмника находились оптоэлектронные пары. Коллимированный световой поток в промежутке светодиода-фотодиода реагировал на прохождение мениска жидкости. При этом нижний оптоэлектронный датчик включал электронный секундомер, а верхний его выключал. Снижение гидродинамического сопротивления  $DR$  рассчитывали по формуле:

$$DR = \frac{\lambda_0 - \lambda_p}{\lambda_0} = \frac{t_0^2 - t_p^2}{t_0^2},$$

где  $\lambda$  – коэффициент гидродинамического сопротивления,  $t$  – время истечения фиксированного объёма жидкости через капилляр, индексы 0 и  $p$  относятся к чистому растворителю и раствору полимера соответственно. Разбавленный раствор полимера в турбулентном режиме течёт быстрее растворителя, так что дробь имеет величину меньше единицы. Поэтому  $DR$  принято выражать в процентах.