

УДК 541.68

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В СИНТЕЗЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Нгуен Ван Тхань

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск,  
e-mail: bondli@tpu.ru

Полимеризацией непредельных соединений фракций жидких продуктов пиролиза получены нефтеполимерные смолы с различным строением полимерной цепи, физико-химическими свойствами и техническими свойствами покрытий. Окисление смол надуксусной кислотой и полимеризация фракций, модифицированных бутилметакрилатом, позволяют ввести в структуру макромолекул полярные функциональные группы и улучшить адгезионные и прочностные свойства лакокрасочных покрытий на их основе.

**Ключевые слова:** жидкие продукты пиролиза, полимеризация, модификация, нефтеполимерные смолы

## USING OF LIQUID PYROLYSIS PRODUCTS OF HYDROCARBONS IN PETROLEUM RESINS SYNTHESIS

Bondaletov V.G., Bondaletova L.I., Nguen Van Thanh

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: bondli@tpu.ru

Petroleum resins with different polymeric chain structure, physicochemical properties and the technical properties of the coatings were prepared by polymerization of unsaturated compounds of liquid pyrolysis products fractions (by-products). Oxidation of the resins by peracetic acid and polymerization of the modified butyl methacrylate fractions possible to introduce into the structure of macromolecules polar functional groups and to improve adhesion and mechanical properties of coatings based on the resins.

**Keywords:** liquid pyrolysis products, polymerization, modification, petroleum resins

Движущей силой современной нефтехимической промышленности является углубление переработки сырья и расширение ассортимента выпускаемой продукции. Основным промышленным методом получения мономеров – этилена и пропилена, необходимых для производства крупнотоннажных полимеров – полиэтилена и полипропилена, является пиролиз углеводородного сырья, в частности, прямогонного бензина. Данный процесс, несмотря на проводимые работы по улучшению конструкций печей и оптимизации режимов пиролиза, сопровождается образованием порядка 20% побочных продуктов – так называемых жидких продуктов пиролиза. Использование последних представляет серьезную технико-экономическую проблему, которая непосредственно влияет на рентабельность производства.

Существующие способы утилизации жидких продуктов пиролиза в основном сводятся к получению фракций, используемых в дальнейшем как технические продукты для гидрирования, или к выделению некоторых индивидуальных соединений (бензол, толуол, ксилол, дициклопентадиен, нафталин и др.). Кроме того, существует направление переработки жидких продуктов пиролиза, связанное с получением продуктов с невысокой молекулярной массой с общепринятым названием «нефтеполимерные смолы». В настоящее время в промышленности России реализованы методы

получения нефтеполимерных смол (НПС), основанные на радикальной полимеризации (термической и инициированной) непредельных соединений фракций жидких продуктов пиролиза –  $C_5$  и  $C_9$  или широкой фракции углеводородов  $C_{59}$  [1]. Следствием этого является малый ассортимент выпускаемых отечественных нефтеполимерных смол по сравнению с ассортиментом смол, производимых зарубежными компаниями – до 30–40 сортов различных смол [9].

В процессах получения нефтеполимерных смол могут быть использованы и каталитические методы (ионная полимеризация непредельных соединений жидких продуктов пиролиза). Они имеют ряд преимуществ (низкие температура и давление процесса, широкий набор катализаторов и получение смол с различными свойствами, возможность производства смол на установках малой и средней мощности), но в настоящее время не реализуются в промышленности РФ по причинам в основном экологического и экономического характера (сложность дозирования сухого  $AlCl_3$  или приготовления каталитических комплексов на его основе, коррозия оборудования в кислой среде, необходимость дезактивации каталитических систем, необходимость утилизации отходов дезактивации).

Области практического использования нефтеполимерных смол существенно сужает отсутствие в полимерной цепи функциональных групп, кроме ненасыщенных

связей, что сказывается на свойствах. Улучшения характеристик смол может быть достигнуто введением полярных групп в полимерную цепь в результате химической модификации синтезированных смол: окислением, взаимодействием с малеиновым ангидридом,  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенными многоосновными кислотами, триглицеридами жирных кислот и др. [3, 8]. Модификация исходных фракций жидких продуктов пиролиза полярными мономерами: метилметакрилатом, винилацетатом, акрилонитрилом, эфирами акриловой и метакриловой кислот с последующей их полимеризацией [4, 6] также позволяет ввести в структуру синтезированных олигомерных продуктов активные функциональные группы. Оба вида модификации придают сополимерам ряд новых свойств: улучшенные адгезионные и прочностные свойства, повышенную температуру размягчения, а также возможность проведения реакций в цепях полимеров.

Целью настоящей работы является обобщение данных и сравнение свойств смол, полученных полимеризацией различных немодифицированных и модифицированных бутиловым эфиром метакриловой кислоты фракций жидких продуктов пиролиза под действием каталитической системы  $TiCl_4$  и  $Al(C_2H_5)_2Cl$ , а также смол, полученных полимеризацией немодифицированных фракций в тех же условиях и дополнительно окисленных надуксусной кислотой.

### Материалы и методы исследования

В качестве сырья для получения нефтеполимерных смол использовали различные фракции жидких продуктов пиролиза с температурами выкипания 30-70 и 110-190 °С: фракции  $C_5$ ,  $C_9$ , дициклопентадиеновые фракции (ДФ1, ДФ2), содержащие 38–56% дициклопентадиена (ДЦПД), циклопентадиеновые фракции (ЦФ1), полученные дистилляцией фракции ДФ1 с содержанием 18–20% циклопентадиена (ЦПД). Полимеризацию немодифицированных фракций проводили под действием каталитической системы  $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$  при мольном соотношении компонентов 1:1; концентрации  $TiCl_4$  – 2% в течение 2 часов при 80 °С.

Полимеризацию фракций, модифицированных 10% бутилметакрилата (БМА), осуществляли в аналогичных условиях при использовании  $TiCl_4$  в количестве, на 2% превышающем необходимое количество для образования комплекса  $TiCl_4$ -БМА состава 1:2 [5].

Деактивацию каталитического комплекса проводили оксидом пропилена, взятом с 10% избытком сверх стехиометрического количества по отношению к компонентам каталитической системы [7].

Полученные смолы выделяли удалением непрореагировавших углеводородов при температуре 170 °С и пониженном давлении (~ 6–7 кПа).

Модифицированные смолы синтезировали окислением 30% раствора НПС в толуоле надуксусной кислотой, полученной *in situ* при эквимольном со-

отношении пероксида водорода и уксусной кислоты, количество окислителя составляло 0,25 ч на 1 ч НПС, при температуре 70 °С в течение 3 ч.

Химические свойства смол и технические характеристики покрытий исследовали стандартными методами [2].

### Результаты исследования и их обсуждение

Свойства нефтеполимерных смол, полученных полимеризацией непредельных соединений различных фракций, представлены в табл. 1. Смола, полученная на основе фракции  $C_5$ , обозначена – НПС $_{C_5}$ , фракции  $C_9$  – НПС $_{C_9}$ , фракции ДФ1 (ДФ2) – НПС $_{ДФ1}$  (НПС $_{ДФ2}$ ), фракции ЦФ1 – НПС $_{ЦФ1}$ , модифицированные надуксусной кислотой смолы обозначены ЭНПС $_{C_5}$  с указанием фракции (например, фракция  $C_5$ ), на основе которой получена НПС. Смолы, полученные полимеризацией модифицированных 10% БМА фракций, обозначены НПС $_{C_9+10БМА}$ .

Результаты исследования свойств смол, представленные в табл. 1, свидетельствуют, что смолы, полученные полимеризацией непредельных соединений фракций, являются неполярными непредельными углеводородными смолами с невысокими значениями молекулярной массы (490–720). Максимальная непредельность отмечается в смолах, полученных на основе фракции, обогащенной циклопентадиеном (ЦФ1). Этот фактор является причиной того, что смолы, полученные полимеризацией модифицированных 10% бутилметакрилата дициклопентадиеновых (ДФ1, ДФ2) и циклопентадиеновых фракций (ЦФ1), после выделения их из раствора в непрореагировавших углеводородах становятся неплавкими и нерастворимыми. Высокую непредельность смол на основе циклопентадиеновой фракции ЦФ1 подтверждают и результаты анализа методом ЯМР  $^1H$ -спектроскопии.

В ЯМР  $^1H$ -спектрах смол были выделены протоны 6 типов, указывающие на наличие А – ароматических; В – олефиновых; С – метильных и метиленовых в  $\alpha$ -положении к бензольному кольцу; D – метиновых парафинов и нафтенов; E – метиленовых парафинов и нафтенов; F – метильных [1]. Дополнительно для модифицированных смол были выделены сигналы метиленовых протонов в  $\alpha$ -положении к кислороду эфирной группы – протоны типа  $C'_{БМА}$  (4,1–4,2 м.д.), а также метиновые и метиленовые протоны в  $\alpha$ -положении к кислороду эпоксидной группы (2,5–3,4 м.д.), подтверждающие введение кислородсодержащих группировок в состав полимерной цепи.

Рассчитанные значения нормализованных интегральных интенсивностей ( $I, \%$ ), т. е. процентное содержание протонов различного типа, приведены в табл. 2. Было установлено следующее: максимальное содержание ароматических протонов отмечено у смол на основе фракции  $C_9$  и ДФ2 и связано с присутствием в полимерной цепи звеньев стирола и индена; повышенное

содержание олефиновых протонов, и следовательно повышенная неопределенность, наблюдаются в смолах на основе фракций ЦФ1, ДФ1 и фракции  $C_5$ ; модифицированные и немодифицированные смолы на основе фракций  $C_5$  и  $C_{59}$  обладают более высокой разветвленностью цепи, что определяется наличием в исходных фракциях таких мономеров, как изопрен, пиперилен, амилен.

Таблица 1

## Свойства смол

Фракция	Бромное число, г Br <sub>2</sub> / 100 г	Кислотное число, мг КОН/ 1 г	Эфирное число, мг КОН/ 1 г	Эпоксидное число, %	Молекулярная масса
НПС					
$C_5$	27,2	0,7	–	–	620
$C_9$	41,1	0,0	–	–	610
$C_{59}$	19,0	0,6	–	–	720
ДФ1	94,0	0,0	–	–	600
ДФ2	89,2	0,0	–	–	620
ЦФ1	93,7	0,0	–	–	490
НПС <sub>фракция+10БМА</sub>					
$C_9$	33,2	0,0	8,1	–	800
ДФ1	образцы не растворимы				
ДФ2	образцы не растворимы				
ЦФ1	образцы не растворимы				
ЭНПС <sub>фракция</sub>					
$C_5$	14,8	3,7	–	5,0	670
$C_9$	11,7	12,5	–	8,5	640
$C_{59}$	2,6	14,6	–	2,9	760
ДФ1	12,7	43,5	–	10,2	630

Таблица 2

Значения нормализованных интегральных интенсивностей протонов различных типов

Фракция	Протон типа ( $\delta$ , м.д.)					
	A (6,2–8,0)	B (4,5–6,2)	C (2,1–4,5)	D (1,5–2,1)	E (1,0–1,5)	F (0,5–1,0)
НПС						
$C_5$	1,2	10,7	27,8	21,1	11,1	28,1
$C_9$	22,9	6,2	30,8	21,0	12,2	6,8
$C_{59}$	5,6	5,2	16,5	38,1	8,4	26,4
ДФ1	2,9	10,4	33,3	34,0	9,0	10,4
ДФ2	18,5	7,5	29,1	28,9	9,6	6,4
ЦФ1	0,6	17,6	34,1	32,7	9,6	5,4
НПС <sub>фракция + 10БМА</sub>						
$C_9$	15,3	6,9	29,3	20,9	19,4	8,1
ДФ1	2,6	11,5	33,3	30,1	14,5	8,0
ДФ2	16,4	5,7	25,7	28,0	15,7	8,5
ЦФ1	0,7	13,5	27,0	29,2	20,2	9,4
ЭНПС <sub>фракция</sub>						
$C_5$	1,2	8,5	31,5	16,7	15,7	26,4
$C_9$	21,1	6,1	29,4	26,0	10,0	7,4
$C_{59}$	5,9	4,4	19,2	30,6	16,7	23,2
ДФ1	2,0	9,5	38,3	21,9	20,4	7,9

Таблица 3

Свойства покрытий, полученных на основе смол

Фракция	Адгезия, балл	Прочность при изгибе, мм	Прочность при ударе, см	Твердость, кг	Совместимость с окисленными маслами
НПС					
C <sub>5</sub>	3	14	3	0,2	удовлетворительная
C <sub>9</sub>	3	16	4	0,2	удовлетворительная
C <sub>59</sub>	2	16	3	0,2	удовлетворительная
ДФ1	3	14	3	0,2	удовлетворительная
ДФ2	4	12	3	0,2	удовлетворительная
ЦФ1	3	10	4	0,2	удовлетворительная
НПС <sub>фракция + 10БМА</sub>					
C <sub>9</sub>	2	14	5	0,4	отличная
ДФ1	3	8	5	0,4	отличная
ДФ2	3	6	5	0,4	отличная
ЦФ1	2	8	5	0,6	отличная
ЭНПС <sub>фракция</sub>					
C <sub>5</sub>	2	14	5	0,4	хорошая
C <sub>9</sub>	2	10	10	0,4	отличная
C <sub>59</sub>	2	10	5	0,4	хорошая
ДФ1	2	6	15	0,8	хорошая

На основании спектральных данных можно заключить, что смолы на основе фракций C<sub>9</sub> и ДФ2 относятся к ароматическим; фракций C<sub>5</sub>, ЦФ1, ДФ1 – к алифатическим; фракции C<sub>59</sub> – к так называемым «сополимерным».

Химическое строение полимерной цепи смол – сочетание звеньев с протонами различных типов, оказывает непосредственное влияние на технические свойства покрытий, полученных на основе смол (табл. 3).

Представленные результаты (табл. 3) свидетельствуют о возможности использования модифицированных и немодифицированных смол для получения лакокрасочных покрытий, в том числе композиций с окисленными растительными маслами. Следует отметить, что введение полярных групп в полимерную цепь приводит к улучшению адгезионных и прочностных свойств, а также совместимости с маслами.

### Выводы

1. Показана возможность использования различных фракций жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья для расширения ассортимента нефтеполимерных смол, получаемых полимеризацией непредельных соединений фракций под действием каталитической системы TiCl<sub>4</sub>-Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl.

2. Полимеризация модифицированного бутилметакрилатом исходного сырья (фрак-

ций жидких продуктов пиролиза) и модификация нефтеполимерных смол окислением надуксусной кислотой позволяет улучшить прочностные и адгезионные свойства покрытий на основе смол.

### Список литературы

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
2. Лившиц М.А. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. – М.: Высшая школа, 1987. – 264 с.
3. Синтез модифицированной нефтеполимерной смолы / Ю.В. Думский, Г.Ф. Чередникова, Н.А. Кузнецова, М.Е. Беляков // Каучук и резина. – 1988. – № 12. – С. 30–32.
4. Синтез модифицированной метилметакрилатом нефтеполимерной смолы / В.Г. Бондалетов, Л.И. Бондалетова, Е.В. Акимова, В.М. Сулягин, О.В. Бондалетов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. – № 10. – С. 19–24.
5. Синтез и свойства нефтеполимерных смол, модифицированных акрилатами / В.М. Сулягин, О.В. Бондалетов, Е.П. Фитерер, Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов, О.Н. Григорьева // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52, № 5. – С. 98–101.
6. Сополимеризация алкенилароматических мономеров продуктов пиролиза с акрилонитрилом, винилацетатом и дивинилом / Р.Г. Исмаилов, С.М. Алиев, Г.М. Мамедалиев, Ш.И. Гасанова // Доклады АН Азерб. ССР. – 1968. – Т. 24, № 1. – С. 11–13.
7. Фитерер Е.П., Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И. Полимеризация высококипящих фракций пироконденсата на каталитических системах типа Циглера-Натта // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47, № 1. – С. 127–130.
8. Modification of Aliphatic Petroleum Resin by Peracetic Acid / V.G. Bondaletov, L.I. Bondaletova, A.A. Hamlenko, O.V. Bondaletov, M.V. Starovoit // Procedia Chemistry. – 2014. – Vol. 10. – P. 275–279.
9. Mildenberg R., Zander M., Collin G. Hydrocarbon Resins. A Wiley company. VCH Publishers. Inc. New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH, 1997. – 179 p.