

УДК 691.17

**О.А. Кузнециков, А.А. Черепанов, С.А. Авдеев**

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТ ЛЬЮИСА**

Исследован процесс получения нефтеполимерных смол каталитической полимеризацией непредельных соединений фракции жидких продуктов пиролиза прямогонных бензинов с пределами выкипания 190...230 °С в присутствии эфирата фторида бора. Показана возможность получения нефтеполимерной смолы с приемлемыми качественными показателями и выходом при улучшенных экологических характеристиках производства.

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** нефтеполимерные смолы; эфират фторида бора.

Preparing petroleum polymeric resins by catalytic polymerization of unsaturated compounds in fraction of liquid pyrolysis products of directly distilling gasolines with evaporation limit points 190-230 °C at presence of boron trifluoride diethyl ether complex is researched. It is shown possibility of the preparing the resins with satisfactory quality indicators and an yield at the improved ecological characteristics of manufacture.

**К е у w o r d s:** polymeric petroleum resins; boron fluoride etherate.

Нефтеполимерные смолы (НПС) получают путем непредельных соединений: (цикло)олефинов, (цикло)диенов, арилалкенов, содержащихся в продуктах высокотемпературной переработки углеводородного сырья. В качестве таких продуктов используют в основном фракции  $C_5$ ,  $C_8$ – $C_{10}$  пиролиза бензинов, газойлей, дизельных топлив. Нефтеполимерные смолы традиционно используют для получения лакокрасочных материалов, в целлюлозно-бумажной промышленности, в производстве резинотехнических изделий, где ими успешно заменяют дорогие и дефицитные продукты природного происхождения, такие как растительные масла, канифоль, инден-кумароновые смолы. В последние десятилетия НПС находят все более широкое применение при производстве полимербетонов (приводят к повышению прочности, морозостойкости, снижают водопроницаемость), строительных мастик для облицовки стен, устройства кровель, для гидроизоляции; клеевых композиций в строительной технике. В сочетании с битумами и фенольными смолами НПС используют для приготовления асфальтобетонов повышенной прочности. Модифицированные малеиновым ангидридом НПС применяют в красках и составах для разметки дорог.

В промышленности получение НПС осуществляют путем ионной полимеризации в присутствии катализаторов, либо радикальной (наиболее часто термической или инициированной) полимеризацией. Технология термической полимеризации достаточно проста, но ее недостатками являются низкий выход смол (30...45 %), длительность реакции (2...10 ч) и необходимость применения относительно высоких температур и давления (200...280 °С, до 0,98 МПа). Использование инициаторов позволяет вести процесс при атмосферном или небольшом избыточном давлении при 70...130 °С, но время реакции остается значительным, варьируясь от 5 до 30 ч в зависимости от применяемого инициатора, при том, что выход НПС остается на уровне 25...35 %. Недостатком радикальной полимеризации, наряду с невысоким

выходом продукта, является и то, что при ее проведении могут образовываться сшитые структуры, плохо растворяющиеся в органических растворителях, что ограничивает применение получаемых смол.

Наибольший выход (50 % и выше) и наименьшая длительность (0,25...2,5 ч) обеспечиваются в каталитическом процессе, который характеризуется также сравнительно низкой температурой и позволяет регулировать качество получаемых НПС за счет изменения условий.

Нами исследованы закономерности получения нефтеполимерных смол полимеризацией непредельных соединений фракции жидких продуктов пиролиза прямогонных бензинов с пределами выкипания 190...230 °С путем катионной полимеризации в присутствии эфира фторида бора. В промышленности в качестве катализаторов катионной полимеризации используют протонные или апротонные кислоты; наиболее широко применяют апротонные кислоты Льюиса — галогениды металлов. В данных исследованиях выбор катализатора был произведен с учетом необходимости обеспечить оптимальное сочетание по характеристикам синтезируемых смол и показателям технологического процесса. Вместо применяемого в большинстве случаев хлорида алюминия мы использовали фторид бора. Известно [1], что применение  $\text{BF}_3$  позволяет влиять на свойства получаемой смолы, в частности, повышать ее реакционную способность и снижать цветность. В настоящих исследованиях фторид бора был использован в виде его комплекса с диэтиловым эфиром.

При осуществлении синтеза ароматических смол содержание воды в исходном сырье должно, в большинстве случаев, составлять 0,1...0,5 %. При большем содержании возможно резкое снижение выхода НПС. При выполнении настоящих исследований показано, что при синтезе НПС из использованной фракции продуктов пиролиза присутствие воды не оказывает заметного влияния на протекание процесса. Это проявляется в сходстве результатов синтезов, включающих (табл., оп. 2, 3) и не включающих первую стадию (оп. 6, 7), в ходе которой при нагревании до 200 °С происходило удаление воды из сырья.

В ходе работы было оценено влияние количества взятого катализатора на характеристики смолы. Выявлено, что увеличение содержания катализатора приводит к получению смол с более высокой температурой размягчения (см. табл.). После достижения некоторого предела содержания катализатора (оп. 9—11) дальнейшее увеличение этого параметра не сказывается на температуре размягчения получаемой НПС.

Фактор содержания катализатора, наряду с температурой синтеза, играет основную роль в достижении приемлемых показателей по выходу и температуре размягчения. Наилучшие результаты достигнуты в интервале температур процесса 60...90 °С.

В большинстве случаев в промышленности после окончания процесса полимеризации необходимы нейтрализация полимеризата и удаление нейтрализующего агента, поскольку дальнейший контакт катализатора с реакционной массой является нежелательным. Полимеризат обычно нейтрализуют раствором гидроксида натрия или соды, а затем проводят разделение водного и органического слоев. Применение органических реагентов, а именно эпокисидных соединений, для дезактивации каталитических систем [2] позволяет

избежать образования сточных вод, но стадия дезактивации остается необходимой, причем используются специальные реагенты, к тому же при этом соли металлов остаются в составе продукта. Преимуществом использования эфира фторида бора является то, что он удаляется из реакционной смеси, отгоняясь вместе с непрореагировавшими углеводородами. Это позволяет не только обойтись без стадии нейтрализации, сопряженной с плохо управляемым процессом отстаивания и исключить образование сточных вод, но и вообще исключить стадию дезактивации катализатора, а также обеспечить отсутствие в получаемых НПС отработанного катализатора.

*Влияние условий реакции на выход\* и качественные показатели смолы*

| №  | Условия полимеризации             |                                   |                         |                                                     | Выход смолы, % | Температура размягчения (КиШ), °С |
|----|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------------|----------------|-----------------------------------|
|    | Время проведения первой стадии, ч | Время проведения второй стадии, ч | Температура синтеза, °С | Содержание катализатора в реакционной массе, % масс |                |                                   |
| 1  | 1                                 | 2                                 | 60                      | 0,13                                                | 55             | 76                                |
| 2  | 1                                 | 2                                 | 90                      | 0,13                                                | 65             | 88                                |
| 3  | 1                                 | 2                                 | 120                     | 0,13                                                | 65             | 88                                |
| 4  | 1                                 | 2                                 | 155                     | 0,13                                                | 65             | 90                                |
| 5  | —                                 | 2                                 | 90                      | 0,2                                                 | 70             | 91                                |
| 6  | —                                 | 8                                 | 120                     | 0,2                                                 | 68             | 92                                |
| 7  | —                                 | 8                                 | 90                      | 0,26                                                | 70             | 91                                |
| 8  | —                                 | 8                                 | 120                     | 0,26                                                | 72             | 92                                |
| 9  | —                                 | 1                                 | 90                      | 0,6                                                 | 75             | 94                                |
| 10 | —                                 | 1                                 | 120                     | 0,6                                                 | 73             | 95                                |
| 11 | —                                 | 2                                 | 60                      | 0,6                                                 | 75             | 92                                |
| 12 | —                                 | 1                                 | 90                      | 1,0                                                 | 74             | 93                                |

\* В расчете на массу исходной фракции.

Таким образом, показано, что использование эфира фторида бора в качестве катализатора дает возможность получения из фракции циклопентадиенового типа нефтеполимерной смолы с приемлемыми качественными показателями и выходом без проведения отдельной стадии дезактивации катализатора, при этом обеспечено улучшение экологических характеристик производства за счет исключения образования сточных вод. Определены оптимальные значения содержания катализатора, а также температуры и продолжительности синтеза.

*Синтез нефтеполимерной смолы* (табл., оп. 4). В реактор (перемешивающее устройство, обратный холодильник) загружают 200 г фракции жидких продуктов пиролиза прямогонных бензинов с пределами выкипания 190...230 °С и нагревают при перемешивании в течение 1 ч при температуре 200 °С. Затем снижают температуру до 60...90 °С и при работающей мешалке добавляют 0,2 мл (0,26 г) эфира фторида бора  $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ , после чего реакционную массу перемешивают при  $155 \pm 3$  °С в течение 2 ч. По истечении указанного времени заменяют обратный холодильник на прямой и при остаточном давлении 2,7 кПа (20 мм рт. ст.) отгоняют непрореагировавшие углеводороды в интервале температур 90...150 °С. Выход смолы 130 г (65 % в

расчете на массу исходной фракции). Температура размягчения по методу КиШ 90 °С. Цвет по иодометрической шкале (ИМШ) 85 мг I<sub>2</sub>/100 мл, йодное число 34,5 мг I<sub>2</sub>/100 г.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Думский Ю.В. Химия и технология полимерных смол / Ю.В. Думский, Б.И. Но, Г.М. Бутов. М. : Химия, 1999. 312 с.
2. Пат. № 2233846 РФ, МПК<sup>7</sup> Способ получения нефтеполимерных смол / В.Г. Бондалетов, С.И. Приходько И.Г. Антонов и др. № 2003101483/04; заявл. 20.01.2003; опубл. 10.08.2004, Бюл. № 22. 6 с.

© Кузнечиков О.А., Черепанов А.А., Авдеев С.А., 2008

Поступила в редакцию  
в октябре 2008 г.