

УДК 665.668.5

А. И. Юсевич¹, К. И. Трусов¹, Ж. С. Шашок¹, Е. П. Усс¹, С. А. Перфильева²¹Белорусский государственный технологический университет²ОАО «Белшина»**ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНОЙ СМОЛЫ
С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ ИЗ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА**

Осуществлен синтез нефтеполимерной смолы из тяжелой смолы пиролиза завода «Полимир» ОАО «Нафтан» методом термической полимеризации. Исследована кинетика химических реакций. Изучено влияние условий синтеза и разделения реакционной смеси на выход, температуру размягчения, йодное число и плотность нефтеполимерной смолы. Установлено, что полученная нефтеполимерная смола как пластифицирующий агент невулканизированных резиновых смесей не уступает промышленно применяемой стирол-инденовой смоле.

Ключевые слова: тяжелая пиролизная смола, термическая полимеризация, кинетика реакции, вакуумная перегонка, нефтеполимерная смола, температура размягчения, йодное число, плотность, резиновая смесь, мягчитель.

A. I. Yusevich, K. I. Trusov, Zh. S. Shashok, E. P. Uss, S. A. Perfil'yeva

Belarusian State Technological University

JSC "Belshina"

**PRODUCTION OF PETROLEUM POLYMER RESIN
WITH DESIRED PROPERTIES FROM HEAVY PYROLYSIS RESIN**

Petroleum polymer resin was synthesized from the heavy pyrolysis resin of the Polymir plant JSC "Naftan" by method of thermal polymerization. The kinetics of chemical reactions was studied. The effect of synthesis and reaction mixture separation conditions on the yield, softening temperature, iodine number and density of the petroleum polymer resin was investigated. The petroleum polymer resin can be used as an analogue of styrene-indene resin for plasticizing of unvulcanized rubber compounds.

Key words: heavy pyrolysis resin, thermal polymerization, the kinetics of the reaction, vacuum distillation, petroleum polymer resins, softening temperature, iodine number, density, rubber mixture, emollient.

Введение. Пиролиз углеводородного сырья, в частности прямогонного бензина и широкой фракции легких углеводородов, является основным процессом, позволяющим получать наиболее востребованные мономеры – этилен и пропилен. Несмотря на продолжающиеся работы в области улучшения конструкций пиролизных печей и оптимизации режимов, процессы получения низших олефинов сопровождаются образованием порядка 20% побочных продуктов, использование которых представляет серьезную технико-экономическую проблему, связанную с повышением рентабельности производства.

Разработка технологически эффективных и экономичных способов использования побочных жидких продуктов пиролиза является актуальной задачей. Одно из направлений их переработки – получение нефтеполимерных смол (НПС). Определяющее значение в этой области имеют научные работы коллективов под руководством Потоловского Л. А., Алиева С. М., Мамедалиева Г. М., Варшавера Е. М., Думского Ю. В. НПС обладают уникальными физико-химическими свойствами, находят применение в лакокрасочной промышленности в качестве заменителей растительных масел, канифоли,

используются как мягчители резин в резинотехнической и шинной промышленности. Преимуществом НПС по сравнению с компонентами растительного происхождения является их невысокая стоимость [1].

В Республике Беларусь крупные производства смол отсутствуют. Существует опытный участок при Белорусском государственном университете, производящий на заказ небольшие партии светлых нефтеполимерных смол каталитическим способом из фракции C₉ жидких продуктов пиролиза. Также предпринимаются попытки организовать производство НПС в ОАО «Лесохимик» (г. Борисов), не увенчавшиеся пока успехом. При этом пиролизные фракции, пригодные для производства НПС, вырабатываются в достаточном количестве на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк), а ОАО «Белшина» (г. Бобруйск) является крупным потребителем импортной стирол-инденовой смолы, аналога НПС.

Особенно остро стоит проблема эффективного использования тяжелой пиролизной смолы (ТПС) с температурой кипения более 200°C. Она находит ограниченное применение как сырье для производства сажи и пеков [1]. Поэтому

получение из ТПС нефтеполимерных смол представляет интерес.

Основная часть. В качестве объекта исследования была выбрана тяжелая пиролизная смола установок ЭП-60-1/2 завода «Полимир» ОАО «Нафтан». Компонентный состав ТПС (табл. 1) представлен смесью моно- и полициклических алкил- и алкенилароматических углеводородов. Присутствует также небольшое количество парафинов нормального и изомерного строения, циклопарафинов, а также высокомолекулярных соединений: олигомеров алкенилароматических углеводородов и асфальтенов. Плотность тяжелой смолы пиролиза – 1,037 г/см³, йодное число (ЙЧ) – 25,4 г I₂/100 г.

Таблица 1
Компонентный состав ТПС [1]

Компоненты	Массовая доля, %
Моноциклические ароматические углеводороды (производные бензола)	63–65
Бидиклические ароматические углеводороды (производные нафталина)	27–30
Бифенил, менее	1,4
Полициклические ароматические углеводороды (3 и более кольца)	2–3
Парафины нормальные C ₅₋₂₀	0,5–1,0
Изопарафины C ₁₃₋₁₆	1,5–2,0
Циклопарафины C ₉₊	1,0–2,0

Целью работы было изучение возможности направленного регулирования в процессе синтеза и выделения нефтеполимерной смолы основных ее свойств: температуры размягчения, йодного числа, плотности, – важных с точки зрения применения НПС в качестве мягчителя резиновых смесей.

Выход и свойства НПС при термической полимеризации ТПС сильно зависят от условий синтеза: температуры, давления, продолжительности реакции. Ю. В. Думский с соавторами [2] рекомендовали в качестве оптимальных параметров температуру 250°C и время синтеза 5 ч, утверждая, что превышение этих значений ведет к уменьшению выхода и ухудшению характеристик

продукта из-за развития термодеструктивных процессов. Понимая, что область оптимальных условий реакции может смещаться в зависимости от свойств исходной ТПС, мы все же выбрали в качестве базовых параметров синтеза температуру и продолжительность, рекомендованные в [2], и варьировали в ходе исследования давление, атмосферу в реакторе либо добавляли в реакционную смесь катализатор (табл. 2).

В реактор объемом 1 л, оснащенный газозахватывающей лопастной мешалкой, загружали 700 мл ТПС, герметично закрывали, создавали необходимое начальное избыточное давление атмосферы в соответствии с табл. 2, включали перемешивание со скоростью 300 об/мин и нагревали в течение 45 мин до температуры реакции. Момент достижения заданной температуры реакционной смеси считали началом синтеза. При этом регистрировали установившееся в реакторе рабочее давление. По прошествии требуемого времени реакционную смесь охлаждали до 120°C и выгружали из реактора через донный клапан.

Для изучения кинетики полимеризации ТПС в ходе синтеза каждый час отбирали пробы реакционной смеси и определяли их йодное число по ГОСТ 2070-82. По ЙЧ можно определить количество двойных связей, характеризующее содержание непредельных соединений, которые участвуют в реакциях образования высокомолекулярного продукта. Полученные зависимости ЙЧ от времени представлены на рис. 1.

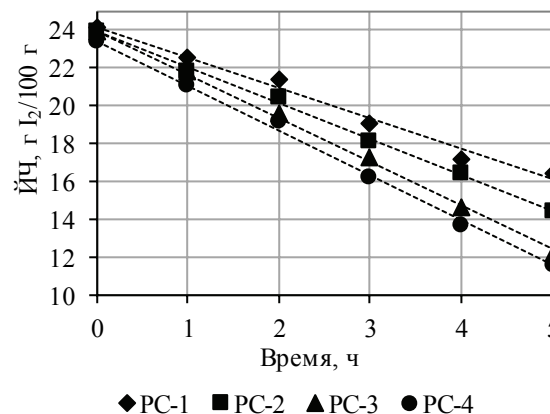


Рис. 1. Зависимости ЙЧ реакционных смесей от времени реакции

Условия синтезов НПС

Таблица 2

Реакционная смесь	Температура, °С	Время, ч	Нач. изб. давление, бар	Раб. изб. давление, бар	Атмосфера	Катализатор*
РС-1	250	5	0	1	Инертная (азот)	–
РС-2			0	1	Воздушная	–
РС-3			10	15	Воздушная	–
РС-4*			10	15	Воздушная	+

*Катализатор вводили в количестве 1 мас. % на ТПС.

Из рис. 1 следует, что скорость расходования двойных связей при контакте реакционной смеси с воздухом (РС-2) выше, чем в инертной атмосфере (РС-1). Вероятно, кислород воздуха инициирует реакцию полимеризации, которая протекает по радикальному механизму. Предположение об инициирующем действии O₂ подтверждается тем, что при увеличении давления воздуха (РС-3) скорость реакции еще более возрастает.

Однако, максимальное снижение ЙЧ за время синтеза наблюдалось при введении в реакционную смесь, находившуюся под давлением воздуха, катализатора образования первичных радикалов (РС-4).

Скорость инициированной радикально-цепной полимеризации задается уравнением [3]:

$$\frac{dC}{d\tau} = -k_p \left(\frac{k_i}{k_o} C_i \right)^{\frac{1}{2}} C^{\frac{3}{2}}, \quad (1)$$

где τ – время; k_p , k_i , k_o – константы скорости стадий роста, зарождения и обрыва цепи соответственно; C_i – концентрация катализатора; C – концентрация мономера. При полимеризации ТПС под давлением воздуха концентрация O₂ в реакционной смеси определяется его растворимостью в жидкой фазе и при неглубоком протекании процесса может считаться постоянной, так как по мере расходования молекул кислорода они будут восполняться за счет диффузии из газовой фазы. Концентрация катализатора в ходе реакции также не меняется, поэтому, введя в уравнение (1) константу

$k = k_p \left(\frac{k_i}{k_o} C_i \right)^{\frac{1}{2}}$, можно его проинтегрировать:

$$\frac{1}{\sqrt{C}} = \frac{1}{\sqrt{C_0}} + \frac{k}{2} \tau, \quad (2)$$

где C_0 – концентрация двойных связей в реакционной смеси в начале синтеза.

При самоинициировании цепи под действием температуры $C_i = C$ и уравнение (1) преобразуется к следующему виду:

$$\frac{dC}{d\tau} = -k_p \left(\frac{k_i}{k_o} \right)^{\frac{1}{2}} C^2 \quad (3)$$

или в интегральной форме:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k\tau, \quad (4)$$

где $k = k_p \left(\frac{k_i}{k_o} \right)^{\frac{1}{2}}$.

Уравнение (4) было использовано для аппроксимации кинетических данных, полученных при полимеризации ТПС в атмосфере азота. Уравнением (2) были описаны кинетические зависимости синтезов РС-2, РС-3 и РС-4. Параметры уравнений приведены в табл. 3.

Таблица 3

Параметры кинетических уравнений

Синтез	$k_p \left(\frac{k_i}{k_o} C_i \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left[\frac{1}{\Gamma^2} \right] \cdot \left[\frac{1}{\text{моль}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{ч}} \right]$	$C_0, \frac{\text{моль}}{\Gamma}$	Коэффициент линейной корреляции
РС-1*	2,99	$0,95 \cdot 10^{-3}$	0,99
РС-2	3,48	$0,94 \cdot 10^{-3}$	0,99
РС-3	4,64	$0,94 \cdot 10^{-3}$	0,98
РС-4	5,04	$0,92 \cdot 10^{-3}$	0,98

*Примечание. $C_i = C_0$.

Высокие коэффициенты корреляции свидетельствуют о верности сделанного предположения о механизме реакции и выбранной кинетической модели.

В ходе синтеза отслеживали содержание винильных и транс-этиленовых групп в реакционной смеси методом ИК-спектроскопии по интенсивности пиков в области 910 и 950 см⁻¹ соответственно (рис. 2). Учитывая состав ТПС (табл. 1), винильные группы следует соотносить с производными стирола, алкениленовые – с прочими алкенилароматическими углеводородами, имеющими двойные связи на разном удалении от ароматического ядра.

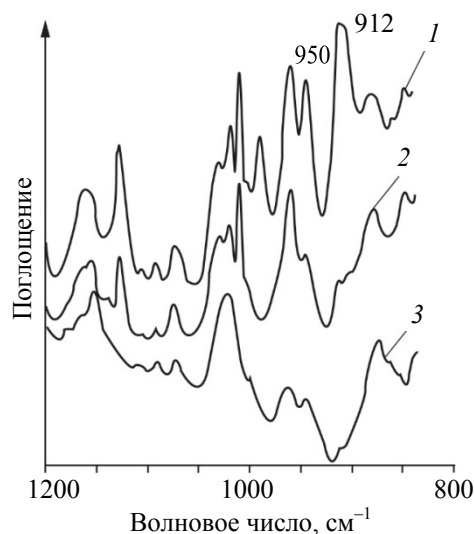


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров объектов исследования: 1 – ТПС; 2 – реакционная смесь РС-1 спустя 5 ч синтеза; 3 – НПС

Как следует из рис. 3, винильные группы являются наиболее реакционноспособными и интенсивно расходятся в первые 3 ч синтеза, после чего их содержание изменяется слабо.

Интенсивность пиков транс-этиленовых групп снижается на протяжении всего синтеза (рис. 4), отчасти объясняя постоянное уменьшение ИЧ реакционной смеси. Однако, зависимости, изображенные на рис. 1, имеют в конце исследованного временного интервала более сильный наклон по сравнению с зависимостями на рис. 3 и 4. Это наводит на мысль о существенном вкладе реакций других олефиновых фрагментов, трудно определяемых на ИК-спектрах, в снижение йодного числа реакционной смеси.

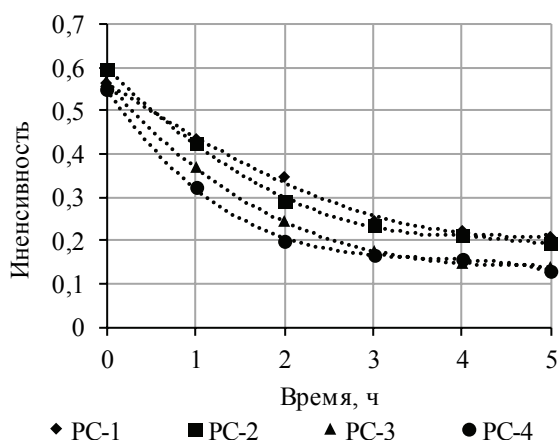


Рис. 3. Зависимость интенсивности ИК-полосы винильной группы от времени синтеза

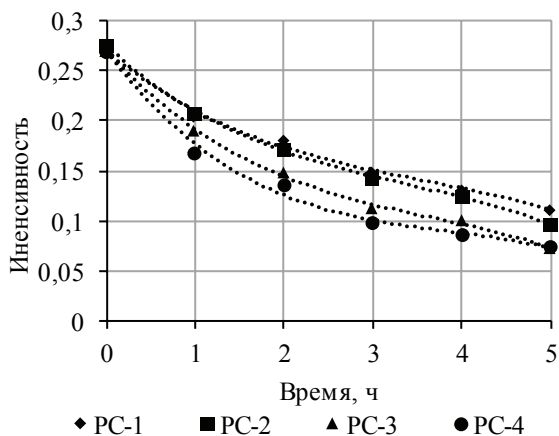


Рис. 4. Зависимость интенсивности ИК-полосы транс-этиленовой группы от времени синтеза

При производстве НПС необходимо иметь возможность регулировать температуру размягчения под конкретное применение. Температуру размягчения можно изменять, варьируя условия синтеза или условия выделения целевой фракции из реакционной смеси. Очевидно,

второй способ является более экономичным, поэтому нами было изучено влияние температуры перегонки реакционной смеси на температуру размягчения и свойства остающейся в кубе НПС.

Выделение НПС из реакционной смеси осуществляли путем отгона непрореагировавших углеводородов при остаточном давлении 10 мм рт. ст. и барботаже аргоном. Выход продукта определяли как отношение его массы к массе реакционной смеси, загруженной в колбу в начале перегонки.

На рис. 5 представлены зависимости выхода и свойств НПС от температуры перегонки реакционной смеси РС-1. Плотность определяли по ГОСТ 15139-69 с помощью измерителя плотности и аналитических весов *XS 105 DU*, температуру размягчения ($t_{\text{разм}}$) по методу кольца и шара определяли на приборе КИШ-20 согласно ГОСТ 11506-73.

Из графиков видно, что при увеличении температуры перегонки реакционной смеси повышается температура размягчения НПС, а выход ее при этом снижается. ИЧ и плотность мало зависят от температуры перегонки, а определяются скорее условиями синтеза.

Сравнивая дифференциальные кривые фракционного состава (рис. 6), полученные методом имитированной дистилляции отгонов реакционной смеси РС-1 по *ASTDM 2887*, можно видеть, что при снижении температуры перегонки от 220 до 200°C часть жидкой фракции, относящейся к низкомолекулярным полимерам, остается в нефтеполимерной смоле и выступает в роли пластификатора, обуславливая снижение температуры ее размягчения.

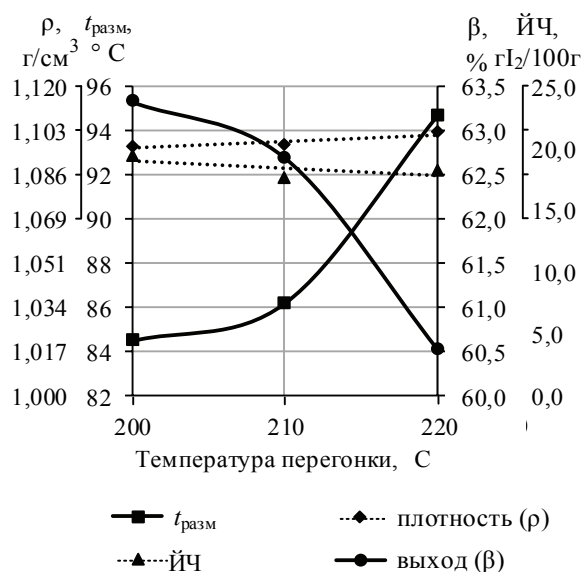


Рис. 5. Зависимость свойств и выхода НПС от температуры перегонки реакционной смеси РС-1

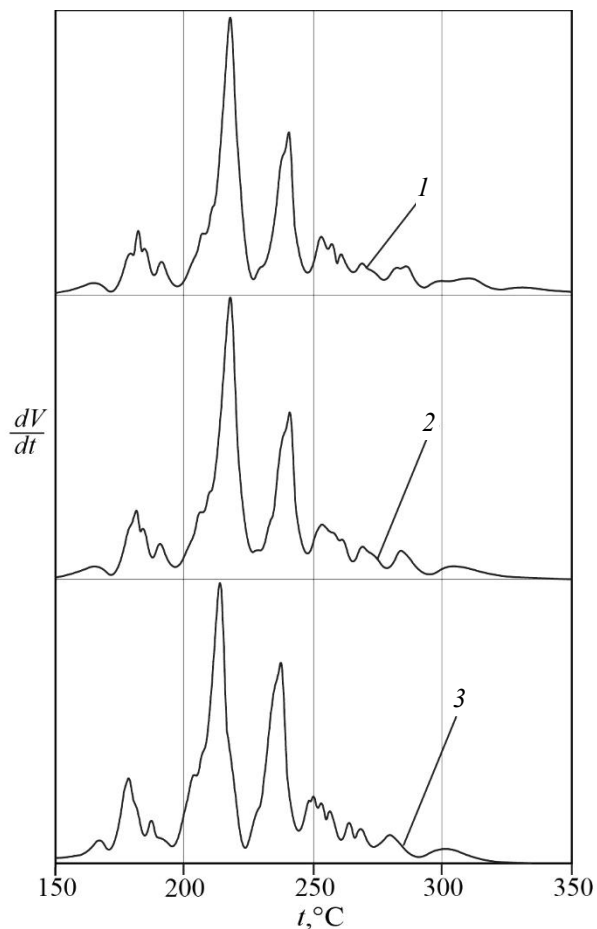


Рис. 6. Дифференциальная характеристика фракционного состава дистиллятов РС-1: температура перегонки (*t*): 1 – 220°C; 2 – 210°C; 3 – 200°C

Из представленных кривых фракционного состава видно, что эта фракция выкипает в интервале температур 320–340°C.

Аналогичные исследования были проведены при выделении НПС из реакционных смесей, полученных в других условиях, что в результате позволило оценить влияние условий синтеза на выход НПС с заданной $t_{разм}$. Зависимости температуры размягчения НПС от выхода имеют линейный характер (рис. 7). Они весьма близки для синтезов, проводившихся в инертной и воздушной атмосферах. Интересно, что повышение давления воздуха в реакторе с 1 до 15 бар незначительно влияло на выход нефтеполимерной смолы, в отличие от данных источника [1]. Введение катализатора в синтез РС-4, напротив, приводило к заметному снижению выхода НПС. Объясняется это тем, что катализатор ускоряет образование первичных радикалов, из-за чего их концентрация в реакционной смеси возрастает и они инициируют одновременный рост большого числа полимерных цепей. В результате средняя молекулярная масса и, как следствие, температура размягчения НПС снижаются.

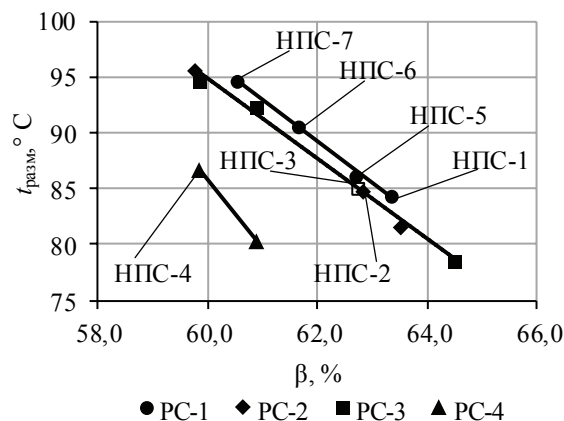


Рис. 7. Зависимость температуры размягчения НПС от выхода

Оценку влияния условий получения на свойства НПС проводили для образцов с приблизительно одинаковой температурой размягчения. В качестве такой температуры приняли 85°C.

В табл. 4 представлены характеристики анализируемых образцов смол.

Как видно из табл. 4, йодное число образцов НПС, полученных в атмосфере воздуха, ниже, чем у образца, синтезируемого в инертной атмосфере. При этом добавление катализатора в реакционную смесь позволяет достичь самой низкой степени неопределенности целевого продукта. Плотности НПС и дистиллятов, отогнанных из реакционных смесей, варьируется незначительно.

Таблица 4

Влияние условий получения НПС на их свойства

НПС	РС	$t_{разм}$, °C	ЙЧ, г I ₂ /100 г	ρ НПС, г/см ³	ρ дистиллята, г/см ³
НПС-1	1	84,5	19,4	1,0967	0,9844
НПС-2	2	84,8	14,1	1,0996	0,9858
НПС-3*	3	85	14,6	–	–
НПС-4	4	86,8	11,0	1,0995	0,9896

*Результат интерполяции экспериментальной зависимости ЙЧ от $t_{разм}$.

Ряд образцов НПС с различными температурами размягчения, синтезированных в инертной атмосфере, исследовали в качестве мягчителей ненаполненных резиновых смесей на основе каучука СКИ-3 (табл. 5). НПС вводили в количестве 1,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука. В качестве образца сравнения использовали резиновые смеси без мягчителя и с промышленной стирол-инденоксовой смолой (СИС).

Таблица 5

Испытания НПС в ненаполненных резиновых смесях

Свойство	Без смолы	СИС	НПС-5	НПС-6	НПС-7
Температура размягчения, °С	–	93,0	86,2	90,6	94,7
ЙЧ НПС, г I ₂ /100 г	–	15,0	17,6	18,6	18,1
Вязкость по Муни, усл. ед. Муни	12,4	10,9	8,8	7,6	9,4
Коэффициент релаксации, %	70,2	80,7	76,1	80,3	85,1

Введение нефтеполимерных смол в сырые резиновые смеси приводит к снижению вязкости по Муни, что будет улучшать перерабатываемость смеси, а также способствовать растеканию резиновой смеси под действием сдвигающего напряжения.

Причем все рассматриваемые НПС в большей степени снижают вязкость по Муни, чем промышленная СИС. Наименьшее значение вязкости по Муни имеет резиновая смесь, содержащая НПС-6 с температурой размягчения 90,6°С. Коэффициент релаксации резиновой смеси после введения нефтеполимерных смол увеличивается по сравнению с коэффициентом релаксации смеси без смол. В то же время, НПС-5 уступает по этому показателю СИС, а смола НПС-6 имеет значение коэффициента релаксации на уровне СИС. Самый высокий коэффициент релаксации у резиновой смеси, содержащей в своем составе смолу НПС-7, которая имеет наибольшую температуру размягчения среди испытываемых образцов смол. Выявлено, что НПС с большей температурой размягчения оказывают более существенное влияние на протекание релаксационных процессов в объеме эластичной матрицы. Согласно ГОСТ 54552-2011 коэффициент релаксации является критерием оценки перерабатываемости каучуков и резиновых смесей, характеризует процент снижения вращающего момента за 1 с, т.е. возвращение макромолекул каучука в первоначальное состояние после снятия прилагаемого напряжения.

Заключение. Изучены закономерности термической полимеризации тяжелой пиролизной смолы, получаемой на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан». Установлено следующее:

– уменьшение концентрации двойных связей в ходе синтеза НПС удовлетворительно описывается кинетикой радикально-цепных реакций и связано в первую очередь с превращениями производных стирола и других алкилароматических соединений;

– скорость расщепления двойных связей при проведении синтеза в атмосфере воздуха выше, чем в инертной атмосфере, однако выход НПС несколько меньше;

– при проведении синтеза в воздушной атмосфере в присутствии катализатора образования первичных радикалов скорость превращения двойных связей выше чем без катализатора, но выход НПС ниже;

– изменяя долю отгона низкомолекулярных полимеров при выделении смолы из реакционной смеси, можно варьировать температуру размягчения НПС в широких пределах, при сохранении ее пластифицирующих свойств по отношению к резине. ЙЧ и плотность НПС определяются в большей мере условиями ее синтеза.

Разработан способ получения нефтеполимерной смолы с заданными свойствами из отечественного сырья – тяжелой смолы пиролиза завода «Полимир» ОАО «Нафтан». НПС может использоваться в качестве мягчителя для эластомерных композиций.

Литература

1. Думский Ю. В., Но Б. Г., Бутов Г. М. Химия и технология нефтеполимерных смол. М.: Химия, 1999. 312 с.
2. Исследование процесса получения нефтеполимерных смол термической полимеризацией жидких побочных продуктов пиролиза / Б. И. Машкин [и др.] // Пластификаторы и воски. 1978. № 5. С. 102–106.
3. Жоров Ю. М. Кинетика промышленных органических реакций: справ. изд. М.: Химия, 1989. 384 с.

References

1. Dumskiy Ju. V., No B. G., Butov G. M. *Khimiya i tekhnologiya neftepolimernykh smol* [Chemistry and technology of petroleum polymer resins]. Moscow, Khimiya Publ., 1999. 312 p.
2. Mashkin B. I., Varshaver E. M., Dumskiy Ju. V., Kozodoy L. V., Kashkina M. V., Mel'nikova R. A. Investigation of the process of obtaining petroleum polymer resins by thermal polymerization of liquid pyrolysis by-products. *Plastifikatory i voski* [Plasticizers and waxes], 1978, no. 5, pp. 102–106 (In Russian).

3. Zhorov Ju. M. *Kinetika promyshlennykh organicheskikh reaktsiy* [Kinetics of industrial organic reactions]. Moscow, Khimiya Publ., 1989. 384 p.

Информация об авторах

Юсевич Андрей Иосифович – кандидат химических наук, заведующий кафедрой нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: usevich@mail.ru

Трусов Кирилл Игоревич – магистрант кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: trusov2269@gmail.com

Перфильева Светлана Александровна – начальник испытательного сектора. ОАО «Белшина» (213824, г. Бобруйск, ул. Минское шоссе, 2, Республика Беларусь). E-mail: perfileva.svetlana@bk.ru

Шашок Жанна Станиславовна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shashok@belstu.by

Усс Елена Петровна – кандидат технических наук, ассистент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: uss@belstu.by

Information about the authors

Yusevich Andrey Iosifovich – PhD (Chemistry), Head of the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: usevich@mail.ru

Trusov Kirill Igorevich – Master's degree student, the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: trusov2269@gmail.com

Perfil'yeva Svetlana Aleksandrovna – Head of the Testing Sector. JSC "Belshina" (2, Minskoye shosse str., 213824, Bobruysk, Republic of Belarus). E-mail: perfileva.svetlana@bk.ru

Shashok Zhanna Stanislavovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shashok@belstu.by

Uss Elena Petrovna – PhD (Engineering), assistant lecturer, the Polymer Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: uss@belstu.by

Поступила 23.10.2017