

соединений ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $NaCl$ ) [1]. Одним из наиболее разрушительных видов коррозии является сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением при сероводородной коррозии ( $H_2S$ ) [2]. Выделенные продукты коррозии – сульфиды и оксиды железа – вызывают засорение, попадая в насосное оборудование, что приводит к уменьшению продуктивности нефтеносных пластов [3].

В настоящее время большое внимание уделяется проблеме продления срока работы технологического оборудования на нефтяных месторождениях. Решением этой проблемы является применение высокоэффективных ингибиторов против сероводородной коррозии в нефтегазодобывающей промышленности. Для создания высокоэффективных ингибиторов используются в качестве сырья некоторые растительные масла. Реакцией подсолнечного, кукурузного и хлопкового масла с диэтаноламином синтезированы амиды, после сульфированием получены соли и комплексные соединения. Затем подготовлен 10%-ный раствор этих соединений и исследованы на стальных пластинках в трех средах против сероводородной коррозии. Определено, что эти соединения эффективны как ингибиторы. Из них самый эффективный моно- и диэтаноламинный комплекс: при концентрации 50-100 мг/л защитный эффект составляет 95-100%.

### Литература

1. Можаров А.В. Универсальность действия ряда ингибиторов в условиях углекислотной и сероводородной коррозии и наводороживания углеродистой стали // дисс. канд. хим. наук: 05.17.03 Александр Викторович Можаров, Тамбов, 2005, с.181.
2. Моисеева Л.С. Биокоррозия нефтегазопромыслового оборудования и химические методы ее подавления // Защита металлов, 2005, Т. 41, № 4, 417-426 с.
3. Моисеева Л.С., Пушкина О.И. и др. Защита стали в водных нефтепромысловых средах комбинированными ингибиторами коррозии // Коррозия: материалы, защита, 2004, № 8, с. 6-10.

УДК 665.652.2

**Юсевич А.И., Трусов К.И., Оsipенок Е.М.,  
Куземкин Д.В., Шашок Ж.С.**

(Белорусский государственный технологический университет)

## **ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО КАТАЛИЗА НА ВЫХОД И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЯЖЕЛОЙ ПИРОЛИЗНОЙ СМОЛЫ**

Тяжелая пиролизная смола (ТПС) является побочным продуктом высокотемпературного пиролиза углеводородного сырья при

производстве этилена и пропилена. Она характеризуется большим содержанием ненасыщенных алифатических и винилароматических углеводородов [1]. За счет их полимеризации из ТПС получают т. н. нефтеполимерные смолы (НПС), которые находят применение в составе различных композиционных материалов, например, используются в эластомерных композициях в качестве мягчителей и повышителей клейкости [2].

НПС можно синтезировать методами радикальной полимеризации (термически или с применением инициаторов) либо ионной полимеризации (с использованием катализаторов) [3]. При этом катализаторы не только ускоряют полимеризацию, но также влияют на молекулярную структуру и физико-химические свойства НПС, что в ряде случаев может благоприятно сказываться на эксплуатационных характеристиках получаемых смол. В качестве катионных катализаторов при синтезе НПС наиболее широко используют кислоты Льюиса, например,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$  и их комплексы с различными электронодонорными органическими соединениями [4].

Целью представляемой работы было изучение влияния катионного катализа при полимеризации непредельных углеводородов ТПС на выход и свойства получаемых продуктов: НПС и нафталина.

В качестве сырья использовали тяжелую пиролизную смолу завода «Полимир» ОАО «Нафтан», характеристика которой представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика ТПС

Показатель	Значение
Плотность при 20 °C, г/см <sup>3</sup>	1,030
Температура перегонки 3 % объема, °C	180
Доля отгона при 340 °C, мас. %	61,5
Содержание серы, мас. %	0,04
Йодное число, г I <sub>2</sub> /100 г	74,2

Синтез НПС осуществляли термически и катализитически.

Термическую полимеризацию проводили при оптимальных условиях, установленных ранее [5], в автоклаве на 1 л с лопастной мешалкой, электронагревательной рубашкой и встроенной петлей водяного охлаждения для точного поддержания температуры. По завершении процесса реакционную смесь перегоняли при остаточном давлении 10 мм рт. ст. и конечной температуре 220°C, отбирая дистиллят, богатый нафталином, и получая в кубе нефтеполимерную смолу.

В качестве кислотного катализатора в исследовании использовали хлорид алюминия в частично гидратированной форме. Вода выполняла

функцию катионогена – промотора кислоты Льюиса, необходимого для инициирования процесса полимеризации. Катализатор вводили в ТПС в количествах 1 и 5 мас. %. Синтез осуществляли в химическом стакане на 600 мл с верхнеприводной рамной мешалкой. Навеску ТПС помещали в стакан и нагревали до 50°C. Расчетное количество хлорида алюминия загружали небольшими порциями при постоянном перемешивании в течение 30 мин, после чего температуру реакционной смеси повышали до 100°C и продолжали перемешивание. О завершении процесса судили по ИК-спектру реакционной смеси, на котором к моменту окончания синтеза отсутствовали полосы реакционноспособных олефинов. Далее реакционную смесь охлаждали, растворяли в толуоле и промывали последовательно 0,1 н. раствором NaOH и водой для удаления хлорида алюминия. Затем от промытой реакционной смеси отгоняли толуол при атмосферном давлении и дистиллятные фракции под вакуумом, получая в кубе нефтеполимерную смолу.

Результаты синтезов представлены в таблице 2.

**Таблица 2 –Условия и результаты синтеза НПС методами термической и катионной полимеризации**

Условия синтеза			Выход продуктов, мас. %			Темпера- тура раз- мягчения НПС, °C	Йод- ное число, г I <sub>2</sub> / 100 г
Темпе- ратура, °C	Продолжи- тельность, ч	Катализа- тор	НПС	Ди- стил- лят	Потери		
260	7	–	64,3	32,7	3,0	100	46,8
50–100	2	1% AlCl <sub>3</sub>	63,6	34,9	1,5	109	41,5
50–100	2	5% AlCl <sub>3</sub>	77,7	18,1	4,2	141	13,6

Очевидным преимуществом синтеза НПС при катализе хлоридом алюминия по сравнению с термическим методом синтеза является снижение температуры и времени реакции, а также возможность получения более высокого выхода нефтеполимерной смолы. При этом с ростом концентрации катализатора выход и температура размягчения НПС увеличиваются, а йодное число снижается.

Существенным недостатком каталитического метода является трудность удаления хлорида алюминия из реакционной смеси из-за образования стойких эмульсий при промывке, а также большое количество сточных вод.

Полученные НПС были испытаны в качестве мягчителей и повышителей клейкости резиновой смеси на основе каучука СКИ-3 в сравнении с коммерческой стирол-инденовой смолой (СИС), используемой в ОАО «Белшина» (таблица 3).

**Таблица 3 – Результаты испытаний НПС в резиновой смеси 20Бел3300 для каркаса грузовых шин ОАО «Белшина»**

Свойство резиновой смеси	Показатель для резиновой смеси, содержащей 2,9 мас. % смолы		
	СИС	НПС (термич.)	НПС (1% AlCl <sub>3</sub> )
Вязкость по Муни, усл. ед. Муни	64	63	64
Когезионная прочность, МПа	0,40	0,40	0,39
Клейкость, МПа	0,315	0,329	0,315
Прочность вулканизата при разрыве (н.у.), МПа	21,5	21,5	21,4
Относительное удлинение вулканизата при разрыве (н.у.), %	500	500	480

Как видно из представленных в таблице 3 данных, свойства образцов резиновой смеси, содержащих НПС, весьма близки по своим показателям к образцу, содержащему коммерческую СИС. При этом, однако, НПС, полученная каталитическим синтезом, обеспечивает несколько большую вязкость и меньшую клейкость резиновой смеси, а также меньшую прочность и эластичность вулканизата по сравнению с НПС, полученной термическим способом.

Еще одним имеющим практическую значимость продуктом, который может быть получен при переработке тяжелой пиролизной смолы, является нафталин. Поэтому в рамках представляющей работы изучали также влияние способа полимеризации ТПС на выход и чистоту кристаллического нафталина, выделяемого фильтрованием из дистиллятов, отогнанных от реакционных смесей после полимеризации.

Из данных, приведенных в таблице 4, следует, что предварительная термическая или термокаталитическая обработка тяжелой пиролизной смолы, сопровождающаяся полимеризацией реакционноспособных непредельных соединений, позволяет увеличить степень извлечения нафталина методом кристаллизации и повысить содержание основного вещества в нем, что, по-видимому, должно уменьшить затраты на последующую доочистку нафталина до требований ГОСТ 16106.

**Таблица 4 – Влияние способа полимеризации ТПС на выход и чистоту кристаллического нафталина**

Способ полимеризации ТПС	Выход нафталина в расчете на ТПС, мас. %	Степень извлечения нафталина из ТПС, %	Концентрация основного вещества в нафталине, мас. %
Термический <sup>1</sup>	4,3	42,3	92,3
Каталитический <sup>1</sup> (5% AlCl <sub>3</sub> )	2,2	22,1	91,8
Исходная ТПС <sup>2</sup>	1,7	16,7	83,7

<sup>1)</sup> Нафталин выделяли из суммарного дистиллята (н.к.–340 °C);

<sup>2)</sup> Нафталин выделяли из фракции 200–230 °C дистиллята.

Следует отметить, что термическая полимеризация тяжелой пиролизной смолы приводит к большему выходу попутно выделяемого нафталина по сравнению с каталитической полимеризацией ТПС в присутствии  $\text{AlCl}_3$ . Обусловлено это, вероятно, тем, что хлористый алюминий является активным катализатором реакции Фриделя-Крафтса и способствует частичному алкилированию нафталина непредельными соединениями в условиях синтеза НПС.

### Литература

1. Юсевич А.И., Трусов К.И., Осиценок Е.М., Куземкин Д.В. Изучение реакционной способности компонентов тяжелой пиролизной смолы в процессе синтеза нефтеполимерной смолы // Технология органических веществ : материалы 84-ой науч.-технич. конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 3–14 февраля 2020 г. – Минск : БГТУ, 2020. – С. 143–145.
2. Пичугин, А.М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. – М.: Машиностроение, 2008. – 383 с.
3. Zohuriaan-Mehr V.J., Omidian Et. H. Petroleum Resins: An Overview // Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews. – 2000. – C40(1). – P. 23–49. DOI: 10.1081/MC-100100577.
4. Лесняк В.П., Гапоник Л.В., Шиман Д.И., Костюк С.В., Капуцкий Ф.Н. Синтез, модификация и применение нефтеполимерных смол на основе мономерсодержащих пиролизных фракций // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст./под ред. О. А. Ивашкевича. – Минск, 2008. – Вып. 3. – С. 204–245.
5. Юсевич А.И., Трусов К.И., Осиценок Е.М., Куземкин Д.В. Оптимизация условий термической полимеризации тяжелой пиролизной смолы с целью получения нефтеполимерных смол – мягчителей резиновых смесей // Труды БГТУ. Сер. 2. Хим. технол., биотехнол., геоэкол. – 2020. – №2 (235). – С. 56–61.

УДК 544.478

**В.И. Грачек, А.П. Поликарпов**

(Институт физико-органической химии НАН Беларуси)

**В.В. Боброва, Э.Т. Крутко, Н.Р. Прокопчук**

(Белорусский государственный технологический университет)

### **НОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР**

### **ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРИМЫХ ПОЛИИМИДОВ**

Кислородосодержащие бороганические соединения применяются как термастабилизаторы, замедлители горения, фунгицидные