

А. Э. ТЕНЕНБАУМ

ПОЛУЧЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНДЕНСТИРОЛЬНЫХ СМОЛ

При пиролизе различного сырья в пределах температур 600—800°C образуется от 5 до 30% побочного жидкого продукта — смол пиролиза или пироконденсатов, состоящих в основном из ароматических и непредельных углеводородов.

Непредельные углеводороды составляют 25—40% от смолы пиролиза. Их ресурсы и характер зависят от условий процесса: содержание непредельных возрастает при переходе на более мягкий режим и утяжеленное сырье.

Распределение непредельных соединений по фракциям крайне неравномерно. Основная масса их концентрируется в головной фракции (до 79°C) и во фракциях, кипящих при температуре выше 120°C. В головной фракции содержится циклопентадиен ($T_{\text{кип}} - 42,5^\circ\text{C}$), амилены ($T_{\text{кип}} 25-42^\circ\text{C}$) и некоторое количество непредельных состава C_4 и C_6 [1].

Непредельные углеводороды, содержащиеся в бензольной и толуольной фракциях, состоят в основном из пяти- и шестичленных циклов. К ним относятся цикло- и метилциклогексены, циклогексадиен и др.

Во фракциях, кипящих при температуре выше 120°C, концентрируются углеводороды типа стирола, индена и, возможно, кумарона. В сумме они составляют около 50% всех непредельных соединений смолы пиролиза и представляют наибольший практический интерес.

При полимеризации углеводородов инденстирольного ряда образуются олигомеры, обладающие рядом ценных физико-химических свойств: водонепроницаемостью, нейтральностью, устойчивостью к действию кислот и щелочей, высокой связующей и клеящей способностью и т. д.

Благодаря этим свойствам инденстирольные смолы широко применяются за рубежом в различных отраслях промышленности: резиновой, лакокрасочной, электротехнической, бумажной. Крупным потребителем инденстирольных смол становится промышленность новых строительных материалов. Смолы можно использовать в качестве связующего в асбестосмляных и древесных плитах, в составе цветного асфальтобетона и т. д.

В СССР производство подобных полимеров организовано в 1955 г. на Кадиевском коксохимическом заводе на базе каменноугольного сырья [2].

В нефтяной промышленности смолы такого типа получают на полупромышленной установке Горьковского завода «Нефтегаз» [3]. В обоих случаях катализатором процесса служит хлоралюминиевый комплекс, в присутствии которого образуются тугоплавкие, темноокрашенные смолы.

Для промышленности строительных материалов требуются очень

светлые низкоплавкие смолы. Такие смолы удается получить в присутствии катализаторных комплексов фтористого бора [4—6].

Целью настоящей работы было получение светлоокрашенных полимерных смол с невысокой температурой размягчения. Сырьем служила фракция 140—190°C пироконденсата прямогонного керосина, полученная в промышленных условиях.

Таблица 1

Характеристика фракций 140—190°C пироконденсата

Показатели	Количество
Начало кипения, °C	138
Конец кипения, °C	190
Плотность, ρ_4^{20}	0,8792
Коэффициент преломления, n_D^{20}	1,5116
Иодное число	56,8
Сульфируемые, вес. %	95,3
Молекулярный вес	130,2
Смолообразующие с $AlCl_3$, вес. %	31,2
Групповой химический состав, вес. %:	
ароматические	71,4
непредельные	28,9
парафино-нафтеновые	4,7
Содержание непредельных углеводородов, вес. %	
индена	18,7
стирола	6,3
дициклопентадиена	0,5
прочих непредельных	3,4
Элементарный состав, вес. %:	
С	90,13
Н	9,46
О	0,41

Таблица 2

Характеристика 10-градусных фракций и распределение непредельных углеводородов по фракциям

Пределы кипения, °C	Выход, вес. %	Плотность, ρ_4^{20}	Показатель преломления, n_D^{20}	Молекулярный вес	Иодное число	Сульфируемые, вес. %	Содержание непредельных, вес. %		Смолообразующие с $AlCl_3$, вес. %
							на узкую фракцию	на фракцию 140—190	
138—150	6,4	0,8778	1,5000	107	55,9	—	23,4	1,5	1,9
150—160	27,7	0,8823	1,5024	111	58,5	96,0	25,2	6,96	7,15
160—170	45,4	0,8850	1,5051	120	60,5	94,2	28,4	12,9	13,2
170—180	16,2	0,8953	1,5140	131	63,6	96,1	32,5	5,25	5,87
Остаток+потери	4,3	0,9868	1,5560	195	71,3	—	54,2	2,33	3,1

Физико-химические свойства сырья полимеризации и его узких фракций приведены в табл. 1 и 2. Исходное сырье содержит 28,9 вес. % непредельных углеводородов и 31,2 вес. % смолообразующих, полученных полимеризацией в присутствии хлористого алюминия.

Это обстоятельство, очевидно, объясняется тем, что в присутствии жестких катализаторов типа $AlCl_3$ в реакцию полимеризации, помимо непредельных, вовлекается некоторое количество ароматических углеводородов с насыщенными боковыми цепями.

Определение индена, стирола и дициклопентадиена осуществлялось химическими способами по известным методикам [7, 8, 9]. Исходное сырье содержит 18,7% индена, 6,3% стирола и 0,5% дициклопентадиена.

Процесс полимеризации проводился в термостатированном аппарате, снабженном мешалкой, термометром и бюреткой для подачи катализатора. Катализатором служил фенольный комплекс фтористого бора. Содержание последнего в жидком комплексе не превышало 25 вес. %. Сырье подогревалось до температуры 35°C, после чего порционно подавался катализатор при интенсивном перемешивании.

Таблица 3

Влияние основных факторов полимеризации

Температура процесса, °C	Расход катализатора, вес. %	Продолжительность процесса, мин	Выход полимерных смол, вес. %		Качество полимерных смол	
			на сырье	от теоретического	температура размягчения, °C	цвет, един. иодом. шкалы
<i>Температура</i>						
20—30	1,0	30	12,4	39,7	98	Менее 7
35—40	1,0	30	16,0	51,2	118	»
35—60	1,0	30	28,7	91,9	115	»
35—100	1,0	30	28,9	92,6	98	»
35—115	1,0	30	28,4	91,1	98	10
<i>Расход катализатора</i>						
35—60	0,3	30	9,0	29,1	100	Менее 7
35—60	0,5	30	16,0	51,2	120	Менее 7
35—60	0,8	30	26,5	85,2	108	Менее 7
35—60	1,0	30	28,7	91,2	115	Менее 7
35—60	1,5	30	29,2	93,5	105	12
35—60	2,0	30	30,4	97,4	98	16
<i>Продолжительность реакции</i>						
35—60	1,0	5	13,2	42,3	89	Менее 7
35—60	1,0	10	19,4	62,1	95	Менее 7
35—60	1,0	15	24,1	77,2	98	Менее 7
35—60	1,0	30	28,8	92,0	110	Менее 7
35—60	1,0	60	29,0	92,3	118	12

Таблица 4

Влияние условий отгона конденсата на выход и качество полимерных смол

Максимальная температура отгона, °C	Время выдерживания при максимальной температуре, мин	Выход полимеров, вес. %	Качество полимерных смол	
			Температура размягчения, °C	цвет, един. иодом. шкалы
180	30	29,2	42	Менее 7
180	60	28,9	50	»
200	30	28,7	90	»
200	65	27,2	98	10
225	30	26,8	113	10
225	60	24,5	118	35
260	30	23,8	124	35
260	70	21,3	125	68

Было изучено влияние основных факторов процесса: температуры, расхода катализатора, продолжительности реакции и условий отгона не вступивших в реакцию углеводородов, в дальнейшем именуемых конденсатом. Результаты опытов приведены в табл. 3 и на рис. 1, 2, 3.

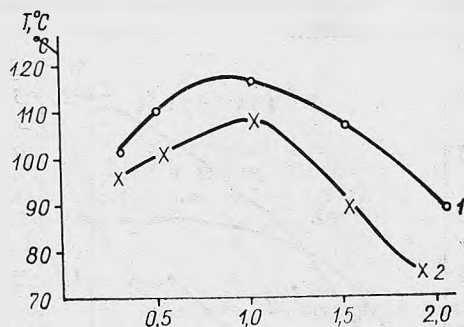


Рис. 1. Зависимость температуры размягчения смол от температуры полимеризации при расходе катализатора от 0,5 до 2,0 вес. %. Температура процесса: 1 — 35—60°C; 2 — 35—100°C

Как показали эксперименты, оптимальные условия процесса следующие: температурный интервал 35—60°C, расход катализатора 1,0 вес. %, продолжительность реакции 30 мин. Дальнейшее повышение температуры, расхода катализатора и времени контакта не влияет существенно на выход полимерных смол, но ухудшает цвет полимеров.

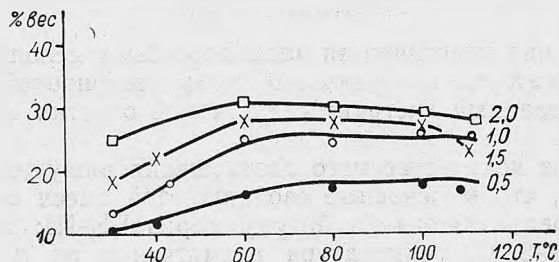


Рис. 2. Зависимость выхода полимерных смол от температуры при изменении расхода катализатора от 0,5 до 2 вес. %

Качество полимерных смол во многом зависит от условий отгона конденсата. В наших опытах отгон конденсата осуществлялся в среде инертного разбавителя (азота) при различных температурах (табл. 4).

Табличные данные показывают, что выдерживание полимеризата в течение 30—60 мин в зоне высоких температур приводит к резкому ухудшению цвета полимеров. Следует отметить, что вместе с конденсатом частично отгоняются низшие полимеры с невысокой температурой размягчения. Таким образом, за счет уменьшения выхода можно добиться получения более высокоплавких инденстирольных смол ($T_{\text{разм.}} = 120—125^{\circ}\text{C}$).

При максимальной температуре отгона в 180 и 200°C были получены два вида полимеров с относительно невысокой температурой размягчения — 42—50 и 90—98°C соответственно.

Образцы этих полимеров были испытаны в качестве вяжущего в составе цветного асфальтобетона в лаборатории треста «Мосасфальто-

строй». Установлено, что смолы с температурой размягчения до 50°C обладают низкой термоустойчивостью: при нагреве до температуры 160°C потеря в весе составила 5%.

Смолы с температурой размягчения до 90°C отвечали всем требованиям на «вяжущие» для асфальтобетонных композиций, однако оказались недостаточно пластичными.

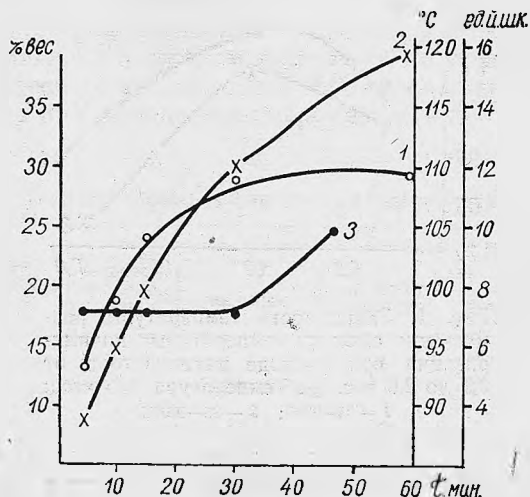


Рис. 3. Влияние продолжительности процесса на выход и качество полимеров:

1 — выход полимеров; 2 — температура размягчения; 3 — цвет, ед. иод. шк.

Для улучшения пластичности полимеров были использованы следующие пластификаторы: изобутиловый эфир стеариновой кислоты; высокоароматизированный экстракт селективной очистки масел; окисленный петролатум.

При подборе количественного соотношения вяжущее: пластификатор необходимо, чтобы основные свойства этой смеси соответствовали требованиям, предъявляемым к битуму марки БН-III: пенетрация при температуре 25—51°C, температура размягчения по методу «Кольцо и шар» — 62°C.

Такие показатели были получены при добавлении к полимерной смоле изобутилстеарата в количестве 5 вес. %.

Эффективность действия экстракта селективной очистки окисленного петролатума оказалась гораздо ниже.

Выводы

1. Изучены условия получения инденстирольных смол из пироконденсата прямогонного керосина. В интервале температур 35—60°C при расходе катализатора 1,0 вес. % выход инденстирольных смол составил 91—92% от теоретически возможного.

2. Смолы, полученные в присутствии катализатора фенольного комплекса фтористого бора, светлоокрашенные (менее 7 единиц иод. шкалы), что позволяет их вводить в состав цветного асфальтобетона в качестве вяжущего.

3. При изменении температуры отгона углеводородной части от 180 до 220°C были получены смолы с температурой размягчения 42—50 и 90—98°C соответственно.

4. Для улучшения пластичности полимеров было испытано несколько пластификаторов. Наиболее эффективным оказалось добавление 5 вес. % изобутилстеарата в качестве пластификатора.

5. Как показали испытания, пластифицированные инденстирольные смолы являются качественными вяжущими для изготовления цветных асфальтобетонных композиций.

Л и т е р а т у р а

- [1] Ю. Г. Мамедалиев, Г. М. Мамедалиев и др. Изв. АН АзССР, 1, 27 (1956).
[2] О. В. Ястржембская и др. Кокс и химия, 10, 40—44 (1958). [3] И. В. Растанин, Н. В. Курьянов и др. Пластические массы, 3, 3—5 (1962). [4] I. Shuba, H. Wolk-Zapiezka. Koks-Smola-Gas, 5, 188—194 (1960). [5] Л. Е. Карминский, Э. А. Бучкина. Кокс и химия, 9, 47—51 (1963). [6] А. Э. Тененбаум, И. Л. Гуревич, А. И. Брежнев. Нефтепереработка и нефтехимия, 9, 26—27 (1964). [7] П. П. Карпунин, Р. П. Гвирицман. Кокс и химия, 8, 69—71 (1934). [8] H. Johnson, R. Klark. Ind. Eng. Chem., 19, 869—872 (1947). [9] Л. Д. Глузман, И. И. Эдельман. Лабораторный контроль коксохимического производства. Харьков, 1957.