

В.М. Беднов, Э.М. Бабенко, С.В. Хомко, Д.М. Лукин, В.И. Фирсов,  
А.М. Станоткин, В.В. Покровская

## ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ ИЗ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА

Исследования по получению полимеров из жидких продуктов пиролиза до сих пор ограничивались главным образом каталитическим получением светлых смол стирольно-инденового типа из легких фракций, выкипающих до  $200^{\circ}\text{C}$  [1]. Тяжелые жидкие продукты пиролиза бензиновых фракций пока не нашли квалифицированного применения и сжигаются с котельным топливом. При жестких режимах пиролиза количество тяжелых продуктов увеличивается с 2 до 5,0%, следовательно, поиски областей их применения имеют актуальное значение.

В последние годы появились сообщения о получении темных нефтеполимерных смол из тяжелых продуктов вторичной переработки нефти [2, 3]. Эти смолы могут быть использованы при получении вяжущих в строительстве лаков, клеев, при пропитке изделий из дерева, мягчителей в резино-технической промышленности [2].

В настоящее время для этой цели применяют темные инденкумароновые смолы [4]. Однако в связи с их дефицитом важное значение приобретает получение синтетических смол из тяжелых жидких продуктов пиролиза нефтяных фракций.

Нами получены темные нефтеполимерные смолы термической и каталитической полимеризацией с целью сравнительной оценки их свойств. Сырьем для получения смол взят кубовый остаток первичной фракционирующей колонны Полоцкого химического комбината им. 50-летия БССР. Характеристика сырья при разных режимах колонны представлена в табл. 1.

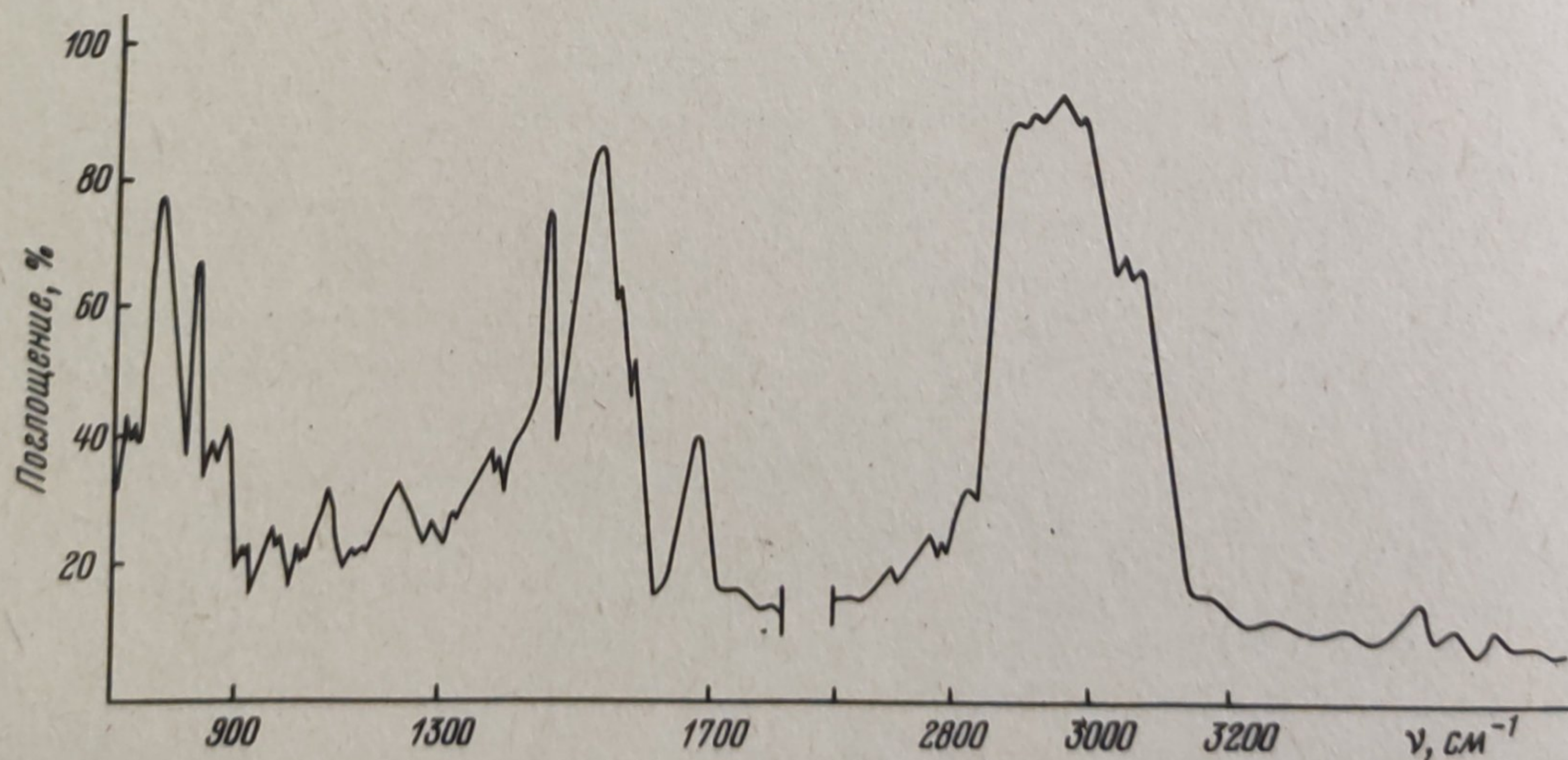


Рис. 1. ИК-спектр тяжелых жидких продуктов пиролиза



Табл. 1. Характеристика кубового продукта первичной фракционирующей колонны

Показатели	Пробы кубового продукта			
	1	2	3	4
Плотность, $d_4^{20}$	0,953	0,969	0,980	1,007
Вязкость при 50°C, сст	9,37	14,87	11,54	23,69
Температура вспышки, °C	102	116	113	118
Молекулярный вес (криоск)	173	-	197	208
Температура застывания	-10	-14	-12	-9
Иодное число, $J_2$ /100г продукта	50,0	46,4	31,8	51,2
Диеновое число	3,7	2,6	4,2	3,1
Разгонка на фракции: % выход				
1. 180-340 ÷ 360°C	76,4	66,0	60,3	51,6
2. Твердая полимерная смола	23,4	34,0	39,3	48,4
	Режим колонны			
Температура куба, °C	156	160	164	168
Температура верха, °C	100	102	107	112

Из таблицы видно, что содержание твердых смол в кубовом остатке изменяется в пределах 23--50% и зависит от режима пиролиза и режима колонны первичного фракционирования.

Иодное число продуктов пиролиза относительно высокое (35--50  $J_2$ ) (100 г продукта), что говорит о наличии непредельных соединений, способных к полимеризации.

В ИК-спектрах тяжелых продуктов пиролиза наблюдались интенсивные полосы поглощения связей СН-метильных и метиленовых групп -- 2930, 2860, 1460, 1385  $cm^{-1}$  ароматических колец -- 3057, 3030  $cm^{-1}$ , двойных связей -- 1610 и 1640  $cm^{-1}$  (рис. 1). На основании данных спектрального и элементарного анализов можно полагать, что тяжелые жидкие продукты пиролиза состоят преимущественно из алкил- и винилзамещенных бициклических ароматических углеводородов.

Термическую полимеризацию кубового остатка проводили под атмосферным давлением в колбе, снабженной механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, и в металлическом авток-



Табл. 2. Характеристика нефтеполимерных смол, полученных термической полимеризацией при атмосферном давлении

№	Режим		Выход смолы в расчете на сырье, % вес	Характеристика смолы				
	Время, час	Тем-ра, °C		Мол. вес	Температура разм., °C	$d_4^{20}$	Зольность, %	Вещества, не растворимые в толуоле, %
1	4	230	49,0	349	48	1,080	0,030	-
2	5	230	46,0	379	45	1,077	0,035	0,51
3	8-10	230	48-50	387	46	1,083	0,046	0,60
4	5	180	38	320	46	1,070	0,020	0,50
5	5	230	46	382	47	1,069	0,038	0,60
6	5	280	47	242,5	45	1,080	0,043	1,21
7	5	280	48	235,4	44	1,040	0,061	1,42

Табл. 3. Физико-химические свойства нефтеполимерной смолы

№	Показатели	Результаты
1	Молекулярный вес (криоск.)	320-600
2	Иодное число, $J_2$ (100 г продукта)	18-29
3	Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,070-1,1753
4	Содержание золы, %	0,14-0,28
5	Реакция водной вытяжки, % NaOH	0,0294-0,0385
6	Температура размягчения, °C	40-112
7	Вещества, не растворимые в толуоле, %	0,075-0,8
8	Элементарный состав, %	
	C	90,16-90,28
	H	8,55-8,20
	S	0,17-0,28
9	Атомное отношение C : H	0,894-0,88



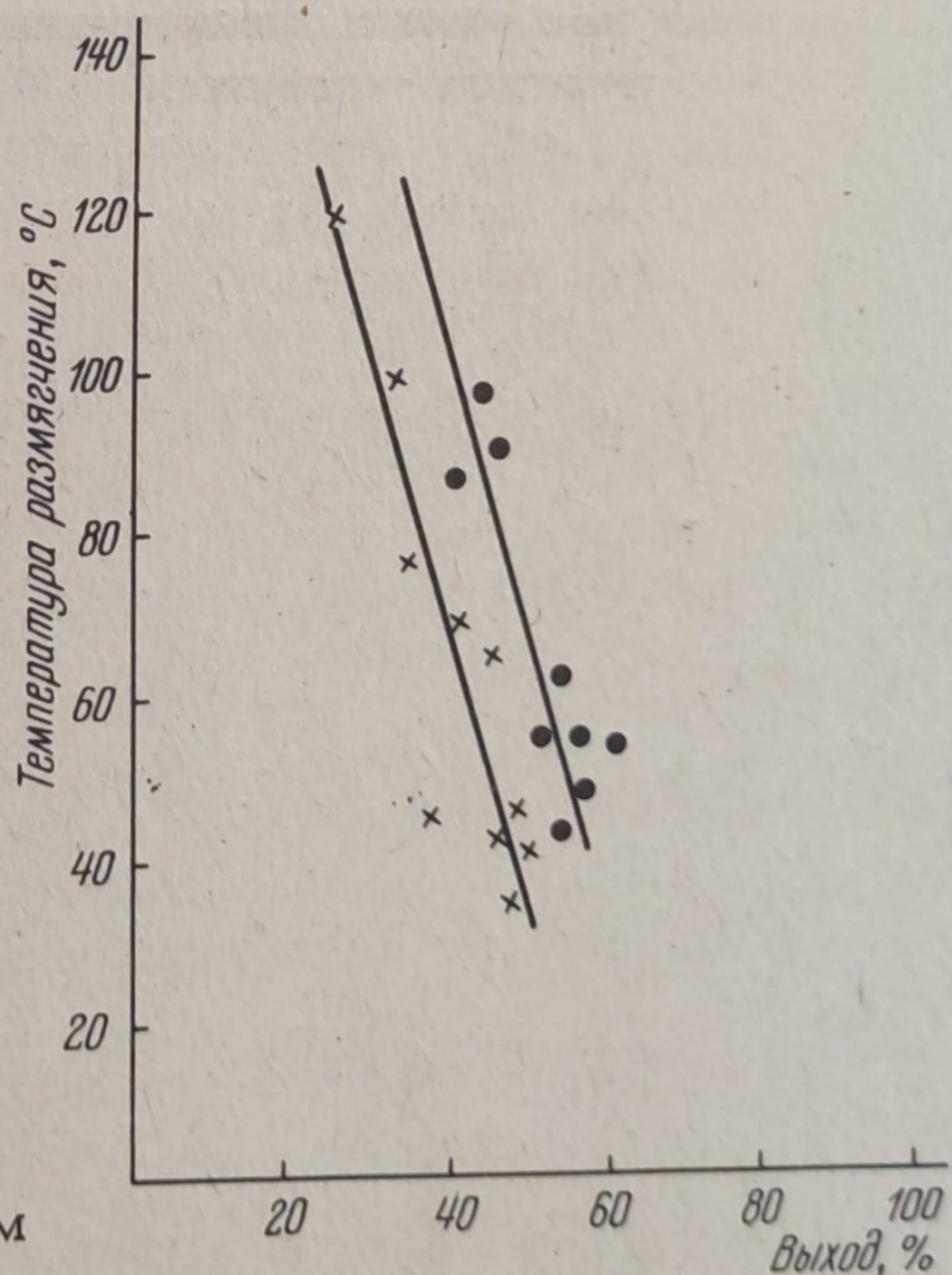
лаве под давлением. Результаты термополимеризации под атмосферным давлением представлены в табл. 2.

Из таблицы видно, что термополимеризация заканчивается в основном за 4—5 час. при температуре  $230^{\circ}$ . Дальнейшее увеличение продолжительности реакции не оказывает существенного влияния на выход и свойства смолы. Снижение температуры реакции с  $230^{\circ}$  до  $180^{\circ}$  приводит к уменьшению выхода продукта. Если же температуру полимеризации поднять до  $280^{\circ}$ , то при том же выходе полимерной смолы наблюдается резкое увеличение веществ, не растворимых в толуоле. Объясняется это, на наш взгляд, тем, что большая глубина процесса приводит к частичному крекингу продукта. Следствием этого является образование твердых высокомолекулярных полимеров, за счет которых и снижается молекулярный вес смолы.

В качестве наиболее благоприятных условий выбраны следующие: температура  $230^{\circ}$ , продолжительность термополимеризации — 4—5 час. Выход смолы составляет 40—45% на сырье. Характеристика смолы представлена в табл. 3.

Термополимеризацию в автоклаве проводили под давлением 4—6 атм, при температуре 200—260 и времени реакции 3—7 час. Во всех случаях выход нефтеполимерной смолы при термополимеризации под давлением выше на 8—12% по сравнению с термополимеризацией при атмосферном давлении выход и температуру размягчения смол можно регулировать глубиной отбора непрореагированных углеводородов из реакционной массы (рис. 2).

Рис. 2. Зависимость выхода нефтеполимерной смолы от отбора масляных фракций:  
x x x — термополимеризация при атмосферном давлении; • • • — термополимеризация под давлением



Каталитическую полимеризацию проводили по общепринятой методике [5].

Известно, что одним из наиболее активных катионных катализаторов является  $AlCl_3$  [6]. Однако использование безводного  $AlCl_3$  представляет значительные трудности в связи с его гигро-



скопичностью. Применение комплекса  $AlCl_3$  с ароматическими углеводородами имеет преимущества, так как при этом отсутствует гидролиз катализатора. Выход и свойства смолы, полученной каталитической полимеризацией, представлены в табл. 4.

Табл. 4. Каталитическая полимеризация кубового остатка

Способ полимеризации	Температура, °С	Время реакции, час	Выход на сырье, % вес	Свойства смолы		
				Мол. вес	Температура разм., °С	Иодное число. $J_{2100}$ г. пр.
Комплекс $AlCl_3$ с ксилолом (2% от веса сырья)	40-50	0,3	45-55	400-480	80-110	18,1

Сопоставление способов полимеризации показало, что выход и молекулярный вес смол, полученных в присутствии катализатора, выше, чем при термолимеризации. Однако преимуществами последней являются: несложное технологическое оформление при промышленном производстве смол, отсутствие коррозионно-активных веществ, а также стадии отмывки реакционной массы от катализатора.

Нефтеполимерные смолы имели окраску от коричневой до черной, хорошо растворимы в бензоле и других ароматических углеводородах, ацетоне, плохо -- в спирте. ИК-спектры образцов смол записывались на спектрофотометре UR = 10 фирмы Карл Цейс. В качестве растворителя использовался  $CCl_4$ , предварительно тщательно высушенный хлористым кальцием. Концентрация смолы в растворе составляла 0,3 г/мл при толщине поглощающего слоя 0,1 мм. Полосы поглощения при  $3030-3075\text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям СН-групп циклических систем. Несколько слабых полос в области  $1800-2000\text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены к составным полосам внеплоскостных деформационных колебаний группы СН, основные части которых находятся в области  $700-1000\text{ см}^{-1}$ . Интенсивные полосы  $2980$  и  $2863\text{ см}^{-1}$  представляют собой характеристические частоты  $CH_2$ -групп нафтеновых углеводородов. Полоса поглощения при  $1467\text{ см}^{-1}$  является характерной для деформационных колебаний метиленовой группы. Поглощение при  $1610\text{ см}^{-1}$  характерно для валентных колебаний С-С связи (рис. 3) В целом анализ ИК-спектров указывает на наличие метильных и метиленовых групп, ароматических колец, двойных связей в нефтеполимерных смолах.



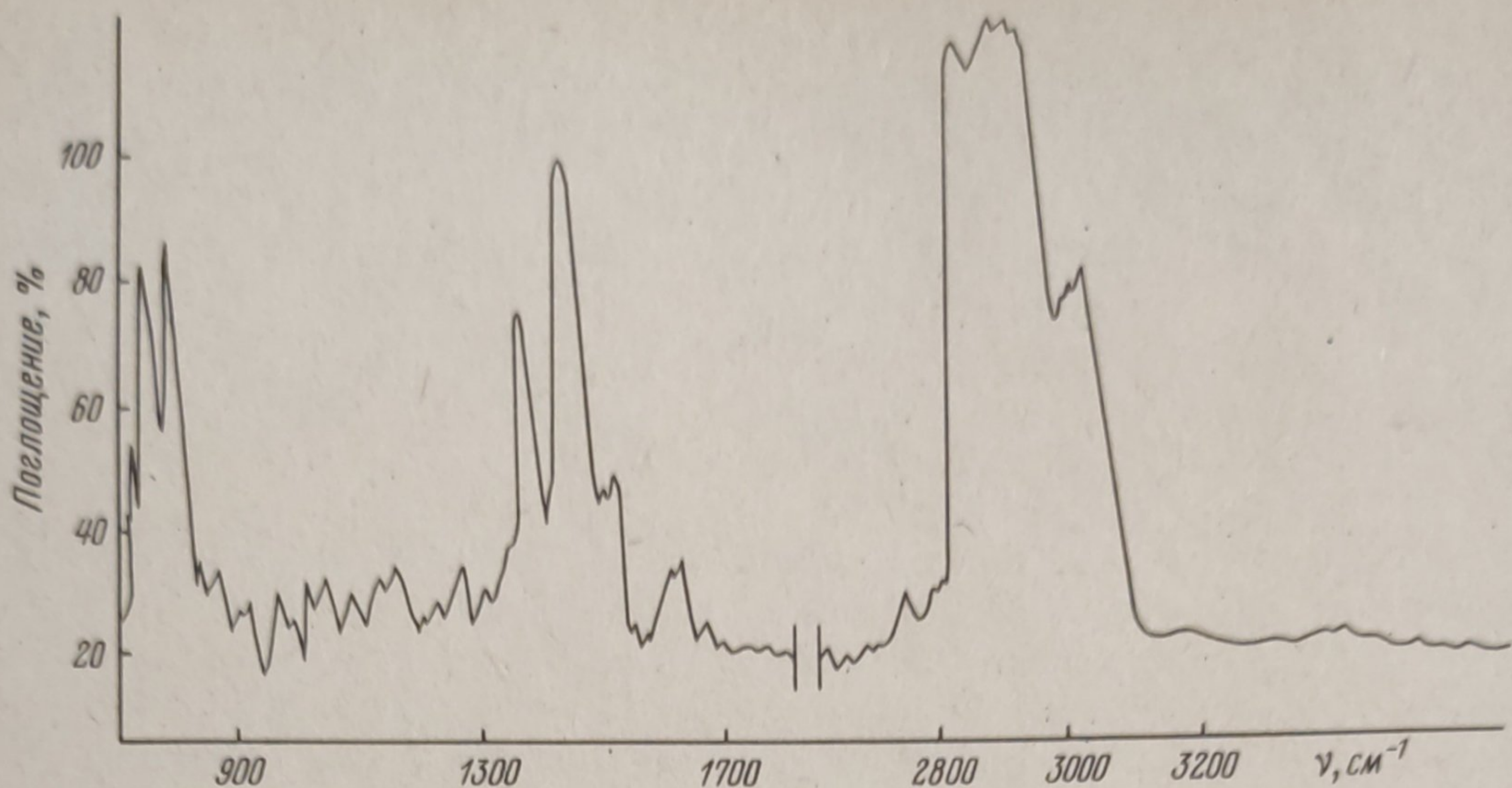


Рис. 3. ИК-спектр нефтеполимерной смолы

Таким образом, полимеризацией тяжелых жидких продуктов пиролиза бензиновых фракций получены нефтеполимерные смолы, которые могут найти широкое применение в народном хозяйстве.

#### Выводы

1. Исследованы состав и характеристика жидких продуктов пиролиза бензиновых фракций в зависимости от технологического режима на промышленной установке.
2. Изучены методы получения темных нефтеполимерных смол термической и каталитической полимеризацией тяжелых жидких продуктов пиролиза. Сопоставление методов показало определенные преимущества термополимеризации.
3. Показано, что выход и свойства смол определяются глубиной отбора масляных фракций.
4. С помощью ИК-спектроскопии, элементарного состава изучены состав и структура нефтеполимерных смол.

#### Литература

1. В.С. Алиев, Н.Б. Альтман. Синтетические смолы из нефтяного сырья, М., 1965.
2. J. Mostecký, M. Popl, M. Kuraš, *Erdöl und Kohle*, 22, №7, 388 (1969).
3. О.Д. Хавкина и др. Нефтепереработка и нефтехимия. 1, 4 (1973).
4. Н.В. Кузнецкий. Нефтепереработка и нефтехимия. 9, 13 (1961).
5. И.Ф. Перевенский, С.Д. Разумовский, А.П. Кузнецова. *Химическая промышленность*, 2, 27, (1961).