

ТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АЛИФАТИЧЕСКИХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

© И. С. Мельчаков, Г. С. Дмитриев, Л. Н. Занавескин, А. Л. Максимов

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: melchakov.is@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 12 апреля 2022 г.

После доработки 2 февраля 2023 г.

Принята к публикации 2 марта 2023 г.

Статья посвящена изучению термического процесса получения алифатических нефтеполимерных смол. Изучен синтез путем термообработки C₅ фракции при температуре 240–320°C. Показано, что при температуре от 280°C в реакцию смолообразования начинают вступать образующиеся промежуточные продукты олигомеризации — димеры пиперилена. Повышение температуры до 320°C привело к разложению получаемых димеров и образованию радикалов. Увеличение давления в реакторе не влияет на ход процесса. Увеличение продолжительности процесса более 2 ч практически не приводит к увеличению конверсии пиперилена и выходу смолы. Показана низкая эффективность применения термического метода синтеза алифатических нефтеполимерных смол в целях их производства в промышленных масштабах.

Ключевые слова: *нефтеполимерные смолы; алифатические нефтеполимерные смолы; нефтяные фракции C₅; олигомеризация; полимеризация; пиперилен; димеры пиперилена*

DOI: 10.31857/S0044461822100097; EDN: ADZSYG

Нефтеполимерные смолы — низкомолекулярные термопластичные полимеры, получаемые олигомеризацией продуктов пиролиза нефтепродуктов и являющиеся составной частью более широкого класса материалов — углеводородных смол. В зависимости от состава исходного сырья и условий синтеза нефтеполимерные смолы могут быть твердыми, жидкими или вязкими веществами от светло-желтого до коричневого цвета с температурой размягчения от 40 до 160°C. Так как нефтеполимерные смолы не содержат полярных функциональных групп, они обладают хорошей водостойкостью, стойкостью к воздействию кислот, щелочей и солей. Они хорошо растворяются в бензоле, ксилоле, высших спиртах и плохо растворимы в низших спиртах [1].

За счет хороших адгезивных свойств, высокой температуры стеклования и совместимости с компо-

нентами, используемыми при производстве лакокрасочных материалов, нефтеполимерные смолы нашли применение в производстве красок, лаков, адгезивных композиций, клеящих материалов, композитных материалов и в автомобилестроении, где используются в качестве мягчителя при производстве шин [2, 3].

В 2018 г. вся потребность в алифатических нефтеполимерных смолах полностью обеспечивалась за счет импорта, планировалось уменьшить импортозависимость и к 2020 г. снизить ее до 33%.* Однако ситуация с производством алифатических нефтеполимерных смол до настоящего времени не изменилась. За последние 5 лет только одно предприятие

* Постановление Правительства РФ от 29.05.18 № 2025 «План мероприятий по импортозамещению в отрасли химической промышленности Российской Федерации».

России (ООО НТК «Акрил») обратилось в Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, являющийся разработчиком технологии получения алифатических нефтеполимерных смол, с просьбой разработать техническую документацию для создания промышленного производства, однако до настоящего времени решение о создании производства не принято. В связи с отсутствием технологии получения алифатических нефтеполимерных смол на отечественном рынке ее разработка для создания промышленного производства является для России весьма актуальной задачей.

Сырьем для производства алифатических нефтеполимерных смол является фракция C_5 пиролиза нефтяного сырья (пипериленовая фракция), а также побочная фракция, получаемая при производстве изопрена из изопентана и углеводородов C_5 . В зависимости от степени очистки концентрация пиперилена в исходном сырье может значительно варьироваться.

В настоящее время по крайней мере три российских предприятия, имеющие пиролизные установки, выпускают углеводородные фракции C_5 , которые пригодны для синтеза алифатических нефтеполимерных смол: ПАО «Нижнекамскнефтехим», предлагающий на рынке продукт «Фракция C_5 (негидрированная)» (ТУ 19.20.32-212-05766801–2019), содержащий около 74 мас% пиперилена; ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод», выпускающий пиперилен (ТУ 38.103300–83) с содержанием основного вещества 95.0 и 97.0 мас% в зависимости от сорта, а также ОАО «Синтез-Каучук», производящий продукт «Фракция пипериленовая» (ТУ 2411-022-73776139–2010 с изм. 1, 2, 3) трех марок с содержанием основного вещества 85, 90 и 92 мас%.

Алифатические нефтеполимерные смолы получают свободнорадикальной полимеризацией с использованием термического инициирования, инициирования радикальных реакций химическими соединениями и с использованием катализаторов [1–3]. Каталитический процесс синтеза нефтеполимерных смол по сравнению с термическим процессом протекает с большими скоростями, но приходится решать проблему загрязнения окружающей среды, вызванную необходимостью нейтрализации используемых катализаторов и отмычки от них смолы, что приводит к образованию значительного количества сточных вод и других отходов. Процесс инициированной полимеризации за счет введения в систему дополнительных химических соединений происходит при более низких температурах, чем высокотемпературное инициирование образования радикалов

пиперилена. В литературе отсутствует информация о проведении инициированного синтеза с использованием пипериленового сырья, за исключением ряда патентов [4, 5], в которых условия и параметры синтеза алифатических нефтеполимерных смол не раскрываются. Таким образом, оценить эффективность и преимущества данного способа для разработки технологии получения алифатических нефтеполимерных смол затруднительно.

Цель работы — изучение закономерностей процесса термической полимеризации C_5 фракции с целью разработки технологии получения алифатических нефтеполимерных смол.

Экспериментальная часть

В качестве сырья при исследовании процесса термической полимеризации использовали продукт «Фракция C_5 (негидрированная)», производимый ПАО «Нижнекамскнефтехим» (табл. 1).

Эксперименты проводили в стальном автоклаве, оснащенном мешалкой, гильзой для термометра, манометром для измерения давления и кожухом для электрообогрева. Загрузка исходного сырья — пипериленовой фракции — 75 г. Эксперименты, проведенные при скорости вращения мешалки 600 и 1200 об·мин⁻¹, показали, что интенсивность перемешивания реакционной массы не влияет на конверсию исходных реагентов и селективность образования продуктов реакции. Кроме того, экспериментально было показано, что при прочих равных условиях увеличение давления в системе путем подачи азота

Таблица 1

Состав продукта «Фракция C_5 (негидрированная)»
ПАО «Нижнекамскнефтехим»

Компонент	Содержание, мас%
Изопентан	0.16
Пентен-1	0.04
Изопентен-2	0.04
Пентан	0.18
Изопрен	1.28
<i>цис</i> -Пентен-2	0.06
<i>транс</i> -Пентадиен-1,3	44.43
<i>цис</i> -Пентадиен-1,3	28.94
Циклопентан	1.36
Циклопентен	20.93
Другие компоненты	2.58

не приводит к изменению конверсии, селективности и свойств образовавшейся смолы.

Эксперименты по термическому синтезу алифатических нефтеполимерных смол проводили в интервале температур 240–320°C как в периодическом, так и в непрерывном режиме. Время проведения синтеза (время контакта) варьировалось от 2 до 24 ч. Опыт начинался с заполнения реактора заданным количеством пипериленовой фракции и его нагревом до требуемой температуры. Время разогрева реактора в среднем составляло 16–20 мин. Скорость разогрева регулировалась комплектом приборов в составе одноканального программируемого измерителя-регулятора температуры ТРМ-101 (ООО «ОВЕН»), внешнего реле и лабораторного автотрансформатора. При обработке результатов экспериментов учитывали изменение содержания пиперилена, других непредельных соединений в процессе выхода реактора на температурный режим, а также количество образовавшихся при этом продуктов реакции — димеров пиперилена и нефтеполимерной смолы.

Исходное сырье и жидкие продукты реакции анализировали на газовом хроматографе «Цвет 800» (ООО «Цвет») с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой Zebtron ZB-1 100 м (Phenomenex). Газообразные продукты реакции анализировали на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М» (ООО «НПФ «Мета-хром») с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой HP-Plot Al₂O₃/KCl, 50 м (Agilent).

Жидкие продукты реакции, содержащие непрореагировавшее сырье, димеры пиперилена и собственно алифатическую смолу C₅, подвергали простой перегонке до достижения в кубе температуры 110°C, при которой отгонялись непрореагировавшие компоненты исходного сырья. Затем при подаче острого пара при температуре 110–150°C из смолы отгонялись димеры пиперилена и другие продукты его конденсации с непредельными соединениями, содержащимися в исходном сырье. В расчет брали опыты, материальный баланс которых сходил не хуже 95%.

После отгонки летучих компонентов из продуктов реакции полученную алифатическую смолу C₅ анализировали по показателям цветности, степени непредельности, средневесовой и среднечисленной молекулярных масс и динамической вязкости. Цветность смолы определяли по шкале Гарднера.* Иодное число, характеризующее степень ненасыщенности нефтеполимерной смолы и являющееся показателем для

оценки ее реакционной способности, например, при ее модификации, определяли по методике.**

Средневесовую и среднечисленную молекулярные массы определяли с помощью гелепроникающей хроматографии на приборе Agilent 1280 Infinity II с дифференциальным рефрактометром [тетрагидрофуран х.ч. фарм. (Merck, дистрибьютор Germion, артикул 1.0973.6190) как растворитель, скорость потока 0.3 мл·мин⁻¹]. Динамическую вязкость образцов смол исследовали на ротационном реометре TA Instruments DHR-2 с использованием измерительного узла конус–плоскость (диаметр конуса 25 мм, угол между конической поверхностью и плоскостью — 2°). Кривые течения образцов получали при комнатной температуре 27°C в режиме ступенчатого повышения скорости сдвига 0.0001–1000 с⁻¹.

Конверсию пиперилена (X), селективности образования смолы и димеров (S_i), выход продукта рассчитывали по уравнениям

$$X = \frac{m_{\text{исх}} - m_{\text{ост}}}{m_{\text{исх}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$S_i = \frac{m_{i(\text{прод.})}}{m_{\text{исх}} - m_{\text{ост}}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

$$\text{Выход}_i = XS_i, \quad (3)$$

где $m_{\text{исх}}$ — исходная масса пиперилена (г); $m_{\text{ост}}$ — масса пиперилена, не вступившего в реакцию (г); $m_{i(\text{прод.})}$ — масса полученной смолы или димеров (г).

Обсуждение результатов

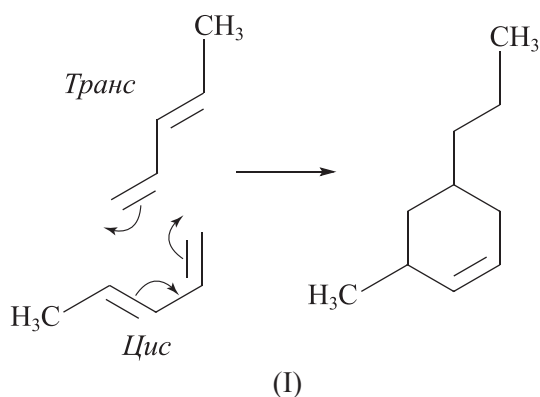
Олигомеризация пиперилена относится к ступенчатым процессам синтеза, в которых происходит образование димеров пиперилена и их дальнейшее взаимодействие друг с другом и оставшимися мономерами пиперилена за счет взаимодействия функциональных групп с образованием циклических, разветвленных и сетчатых структур.

Структуру алифатических смол определить достаточно сложно, так как исходная пипериленовая фракция содержит кроме диолефинов олефины и циклические непредельные углеводороды. На первом этапе олигомеризации пипериленовой фракции две молекулы пиперилена могут димеризоваться, напри-

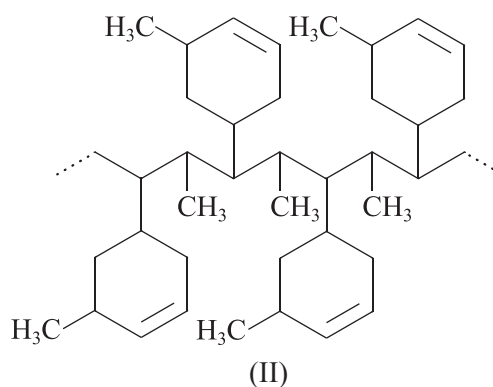
* ASTM D1544-04 (2018). Standard Test Method for Color of Transparent Liquids (Gardner Color Scale).

** ГОСТ 2070–82. Нефтепродукты светлые. Методы определения иодных чисел и содержания непредельных углеводородов.

мер, путем 1,4-присоединения к циклоалифатическому мономеру (I), который затем уже полимеризуется

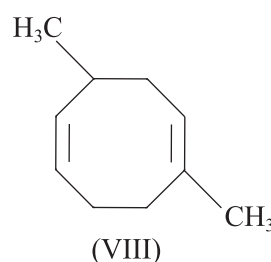
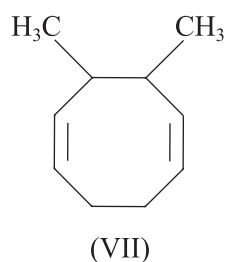
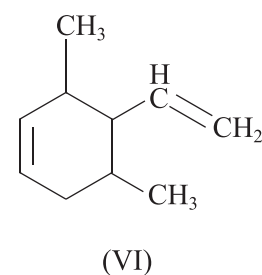
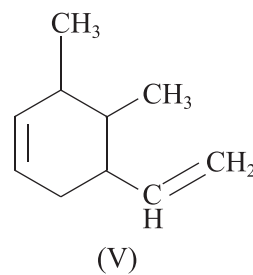
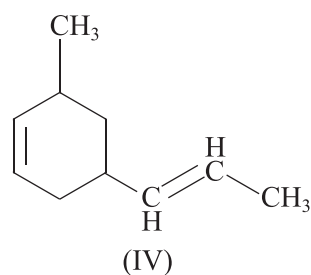
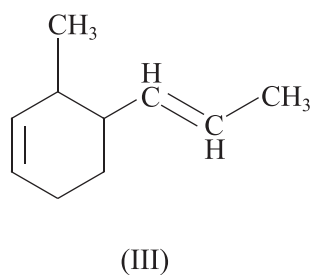


через экзоциклическую двойную связь, образуя полимер со структурными элементами (II) [2].



В продуктах реакции термической полимеризации C_5 фракции содержится значительное количество димеров пиперилена, в том числе четыре шестичленных и два восьмичленных циклических димера [(III) — 3-метил-4-проп-1-енилциклогексен, (IV) — 3-метил-5-проп-1-енилциклогексен, (V) — 5-этинил-3,4-диметилциклогексен, (VI) — 4-этинил-3,5-диметилциклогексен, (VII) — 3,4-диметил-1,5-циклооктадиен, (VIII) — 3,6-диметил-1,5-циклооктадиен], каждый из которых имеет различные геометрические изомеры [6]. Образующиеся цикли-

ческие димеры пиперилена относятся к классу терпенов и, как ненасыщенные соединения, участвуют в реакциях полимеризации, т. е. являются промежуточными соединениями при синтезе нефтеполимерных смол [6]. В зависимости от температуры синтеза состав смеси димеров пиперилена может включать 37–50 мас% изомера (V), 2–4 мас% каждого из изомеров (III) и (IV) и 11–16 мас% изомера (VI). Количество изомера (VII) составляет 14–16%, изомера (VIII) — 2–5 мас%.



Кроме шести описанных выше димеров пиперилена хроматографический анализ смеси соединений, отгоняемой с водяным паром от продуктов реакции синтеза нефтеполимерных смол, показал наличие еще более 20 соединений, которые являются, по всей видимости, циклическими продуктами взаимодействия

пиперилена с другими соединениями, входящими в состав исходного сырья и имеющими непредельные и сопряженные связи. Содержание упомянутых соединений незначительно и колеблется от сотых долей процента до 0.5 мас%.

Таблица 2

Конверсия изомеров пиперилена при различной температуре

Изомер	Конверсия, %, при температуре, °С				
	240	260	280	300	320
<i>транс</i> -Пентадиен-1,3	89.1	95.3	94.9	95.8	96.7
<i>цис</i> -Пентадиен-1,3	81.1	96.1	96.1	97.2	97.5

В исходном пиперилене массовое отношение *транс*-изомера к *цис*-изомеру составляет 1.53 (табл. 1). Известно, что *цис*-пиперилен в реакцию диенового синтеза в интервале температур 150–200°C не вступает и если и димеризуется, то в очень незначительных количествах [6]. Из этого следует, что при сравнительно низкой температуре сырьем для получения нефтеполимерных смол является главным образом *транс*-изомер. При повышении температуры *цис*-изомер начинает активно вступать в реакции димеризации (табл. 2). Конверсии обоих изомеров пиперилена в процессе синтеза нефтеполимерных смол высокие и при температуре 260°C ≥95–97%.

Возможны два пути расходования *цис*-пиперилена: он может изомеризоваться в *транс*-изомер или непосредственно вступать в реакцию димеризации. В работе [6] было показано, что в интервале температур 240–280°C *цис*-пентадиен-1,3 расходуется только на реакцию димеризации. Кроме того, следует отметить, что из *цис*-изомера не образуются димеры (IV) и (VIII), а из *транс*-пиперилена — димер (VII).

Синтез нефтеполимерной смолы, полученной из пипериленовой фракции, в состав которой входят в основном углеводороды с температурой кипения 40–44°C, ведут при повышенном давлении, величина которого определяется температурой процесса и количеством пиперилена и циклопентена в продуктах реакции.

При нагреве реактора до 320°C зависимость давления от времени нагрева проходит через максимум, который наблюдается при температуре 266°C через 15 мин после начала нагрева и соответствует 6.5 МПа. Затем давление начинает снижаться и при 320°C составляет 4 МПа (рис. 1). Информация о том, что в процессе нагрева реактора до заданной температуры, например до 320°C, в реакторе возникает давление, в 1.62 раза превышающее давление синтеза нефтеполимерной смолы, является важной при проектировании промышленного процесса.

Изменение давления в реакторе является функцией двух параметров: температуры и содержания

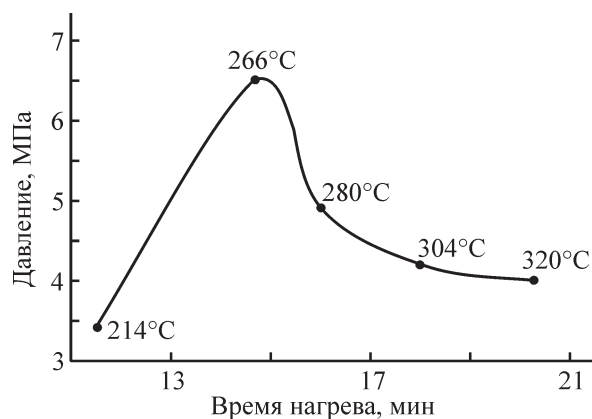


Рис. 1. Давление в реакторе синтеза алифатических нефтеполимерных смол при его разогреве до 320°C.

пиперилена и циклопентена в реакционной массе. Анализ состава реакционной массы во время разогрева реактора показал, что пиперилен интенсивно вступает в реакцию димеризации, а его концентрация снижается. Максимальное давление соответствует конверсии пиперилена 55–60%. Снижение давления с ростом температуры связано с увеличением конверсии пиперилена. Количество циклопентена в реакционной массе изменяется незначительно. Конверсия изопрена близка к 90% при его концентрации в сырье 1.27 мас%.

Во время синтеза алифатической смолы в изотермическом режиме в реакторе также наблюдается снижение давления. Наиболее быстро это происходит в первые 40–45 мин (почти в 2 раза), а затем давление продолжает снижаться с небольшой скоростью практически до окончания эксперимента (рис. 2).

Давление в реакторе находится в прямолинейной зависимости от конверсии пиперилена, что позволяет судить об изменении конверсии пиперилена во време-

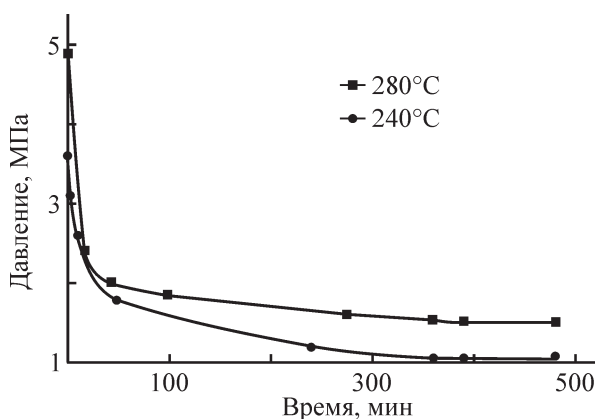


Рис. 2. Давление в зависимости от продолжительности термического процесса получения алифатической нефтеполимерной смолы при различных температурах.

Таблица 3

Характеристики процесса получения алифатической нефтеполимерной смолы методом термической полимеризации при 240 и 280°C

Показатель	Время эксперимента, ч												
	0*		2		4		6		8		16		24
Температура эксперимента, °C	240	280	240	280	240	280	240	240	280	280	280	280	280
Конверсия пиперилена, %	55.78	61.78	92.68	96.40	96.05	99.15	98.52	98.48	97.81	98.48	99.36	99.36	99.36
Селективность по димерам, %	87.12	86.90	80.55	72.75	74.38	72.16	76.10	74.70	71.35	67.90	66.10	66.10	66.10
Селективность по смоле, %	12.88	13.10	19.45	27.25	25.62	27.84	23.90	25.30	28.65	32.09	33.89	33.89	33.89
Выход димеров, %	48.59	56,3	61.48	59.60	71.44	61.77	74.97	73.56	60.84	59.41	58.65	58.65	58.65
Выход смолы, %	7.21	8.12	14.84	22.33	24.61	23.84	23.55	24.92	24.44	28.08	30.07	30.07	30.07
Состав димерной фракции, мас%:													
3-метил-4-проп-1-енилциклогексен (III)	4.53	4.20	3.60	3.98	4.54	4.21	3.99	3.96	4.29	4.10	2.94	2.94	2.94
3-метил-5-проп-1-енилциклогексен (IV)	4.62	4.52	4.08	4.30	4.61	4.22	4.38	4.33	3.80	3.15	2.33	2.33	2.33
5-этинил-3,4-диметилциклогексен (V)	35.26	36.41	37.51	37.16	39.03	38.86	38.27	38.8	36.92	34.68	29.51	29.51	29.51
4-этинил-3,5-диметилциклогексен (VI)	20.48	18.54	16.26	17.06	16.10	16.10	16.92	16.44	15.51	14.30	11.47	11.47	11.47
3,4-диметил-1,5-циклооктадиен (VII)	14.26	14.73	16.22	15.73	14.99	16.34	15.99	15.70	16.85	15.61	14.11	14.11	14.11
3,6-диметил-1,5-циклооктадиен (VIII)	2.45	2.60	1.95	1.92	1.81	1.82	2.00	1.92	1.96	3.07	2.55	2.55	2.55

* Показатели реакционной смеси в момент достижения указанной температуры.

ни. Однако следует отметить, что при конверсии пиперилена, близкой к 100%, давление в реакторе будет определяться не столько остаточными количествами пиперилена, сколько количеством циклопентена в реакционной массе. С учетом того, что температуры кипения циклопентена и смеси изомеров пиперилена очень близки (~44°C), какой-либо значимой ошибки в сделанном выводе о взаимосвязи конверсии пиперилена и давления не будет.

Основное количество пиперилена вступает в реакцию за первые 2 ч опыта, а через 4 ч степень его превращения уже превышает 96% (табл. 3). Процесс, протекающий в начальный период (первые 2 ч синтеза), характеризуется максимальной скоростью образования нефтеполимерной смолы и димеров пиперилена.

При температуре 240°C состав димерной фракции практически не изменяется, как и селективности по продуктам реакции. Выход смолы не увеличивается, что свидетельствует о недостаточности данной температуры для вступления в реакцию получаемых димеров. Увеличение температуры синтеза до 280°C приводит к тому, что кинетической энергии

достаточно для образования радикалов не только из молекул пиперилена, но и из некоторых изомеров димеров пиперилена, на что указывает возрастание выхода смолы при увеличении продолжительности процесса. Очевидно, что пока в реакционной среде содержится достаточное количество пиперилена, проведение процесса при температуре 280°C делает возможным образование большего числа его радикалов, обеспечивающих выход смолы 22.3%. Затем, когда конверсия пиперилена превысила 99%, основными радикалообразователями становятся изомеры димеров пиперилена. Большая доля радикалов образуется из изомеров (III)–(VI). Радикалы димеров, участвуя в росте цепи, обеспечивают непрерывное увеличение выхода смолы с 22 до 30%. Квадратичный и перекрестный обрыв цепи также приводит к образованию олигомеров нефтеполимерной смолы.

Основываясь на приведенных выше экспериментальных данных, можно предположить следующее. В результате увеличения кинетической энергии молекулы пиперилена при его нагревании образуются первичные активные радикалы [7]. Далее радикалы пиперилена расходятся по двум направлениям. Как

Таблица 4

Характеристики процесса получения алифатической нефтеполимерной смолы методом термической полимеризации при различных температурах в течение 2 ч

Показатель	Температура, °С				
	240	260	280	300	320
Конверсия пиперилена, %	92.68	96.78	96.40	97.17	97.65
Количество пиперилена, вступившего в реакцию в течение синтеза, г	25.10	23.10	18.75	12.14	3.51
Селективность по димерам, %	80.55	74.93	72.75	71.39	60.59
Селективность по смоле, %	19.45	25.07	27.25	28.61	39.41
Выход димеров, %	61.48	59.57	59.60	59.77	54.19
Выход смолы, %	14.84	19.94	22.33	23.96	35.24
Состав димерной фракции, мас%:					
3-метил-4-проп-1-енилциклогексен (III)	3.60	3.53	3.98	4.27	2.37
3-метил-5-проп-1-енилциклогексен (IV)	4.08	4.10	4.30	4.15	2.19
5-этинил-3,4-диметилциклогексен (V)	37.51	36.29	37.16	38.86	34.82
4-этинил-3,5-диметилциклогексен (VI)	16.26	19.62	17.06	15.75	11.60
3,4-диметил-1,5-циклооктадиен (VII)	16.22	16.70	15.73	15.62	16.53
3,6-диметил-1,5-циклооктадиен (VIII)	1.95	1.96	1.92	1.82	4.92

следует из данных о количественном составе продуктов олигомеризации, большая часть радикалов пиперилена взаимодействует друг с другом, образуя различные димеры пиперилена, при этом происходит дезактивация активных центров и рост молекулы димера прекращается, т. е. происходит обрыв цепи. Другая часть образовавшихся радикалов присоединяется к молекулам димеров пиперилена с передачей активного центра на присоединившуюся молекулу. Образовавшийся новый радикал в свою очередь также присоединяется или к молекуле димера, или

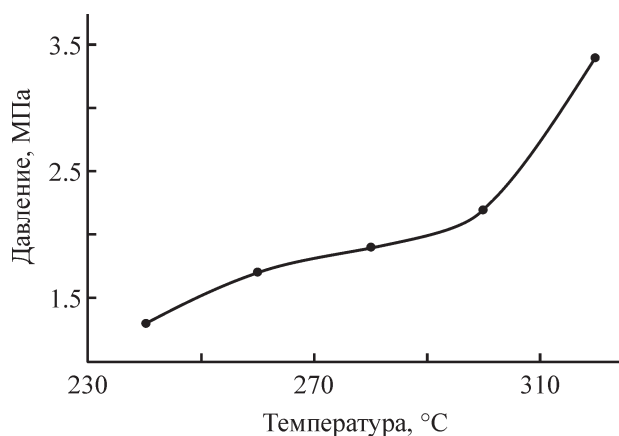


Рис. 3. Давление в реакторе синтеза алифатической нефтеполимерной смолы термической полимеризацией при различных температурах через 2 ч с момента начала эксперимента.

к молекуле с большей молекулярной массой, т. е. происходит рост цепи и образование более высокомолекулярных олигомеров. Результатом этого процесса является образование олигомеров пиперилена — алифатических нефтеполимерных смол.

До температуры 300°С включительно в реакционной массе содержится достаточно большое количество пиперилена, и именно его молекулы участвуют в зарождении цепи. Рост цепи происходит путем присоединения радикалов пиперилена к молекулам димера и другим высокомолекулярным соединениям, уже образовавшимся в реакционной массе.

Несмотря на то что при температуре 320°С в реакционной массе содержится минимальное количество пиперилена, выход смолы резко возрастает. Причиной наблюдаемого явления является то, что при столь высокой температуре доля молекул димеров пиперилена, участвующих в зарождении цепи, существенно

Таблица 5

Выход нефтеполимерной смолы при олигомеризации димеров пиперилена

Показатель	Температура синтеза, °С		
	280	320	320
Длительность синтеза, ч	4	2	4
Масса сырья (димеров), г	63.1	51.6	57.1
Выход смолы, %	4.23	10.85	29.26

Таблица 6

Характеристики алифатической нефтеполимерной смолы, полученной при разной температуре

Показатель	Лабораторные образцы смолы, полученные при температуре, °С					Коммерческая смола Nikorez C-1100
	240	260	280	300	320	
Средневесовая молекулярная масса	15696	5780	5945	2540	1012	2500
Среднечисленная молекулярная масса	3605	1449	1561	972	637	1207
Полидисперсность	4.4	4.0	3.8	2.6	1.6	2.07
Цвет по шкале Гарднера	1	2	1	3	8	11–12
Иодное число, г I ₂ /100 г	4.26	3.99	3.99	3.11	1.78	<1
Вязкость, Па·с	133.6	84.6	64.9	24.7	24.7	51.7
Температура размягчения, °С	Жидкая	Жидкая	Жидкая	Жидкая	Жидкая	92–94

увеличивается. Это подтверждается заметным уменьшением содержания в реакционной массе изомеров (III)–(VI) димеров пиперилена (табл. 4).

Обращает на себя внимание тот факт, что при 320°С (рис. 3) значительно увеличивается давление в реакторе синтеза. Такое давление не может быть создано только парами циклопентена, присутствующего в реакционной массе. Это послужило основанием для предположения, что наряду с процессом олигомеризации с повышением температуры протекают побочные реакции деструкции димеров с образованием низкомолекулярных соединений.

Для подтверждения сделанного предположения были проведены серии опытов по синтезу смолы из димеров пиперилена при температурах 280 и 320°С (табл. 5). При температуре 280°С спустя 2 ч синтеза выход смолы составил 4.23%, т. е. при этой температуре только небольшая часть димеров пиперилена участвует в процессе их радикальной олигомеризации.

Увеличение температуры до 320°С при длительности синтеза 4 ч привело к увеличению выхода смолы до 29.26%, а давление в реакторе возросло с 1 до 2.4 МПа. В составе газовой фракции обнаружено присутствие метана (65.3%), этана (11%), этилена (5.9%), пропана (4.6%), ацетилен (2.3%) и других низкомолекулярных соединений, включая углеводороды C₅, количество которых, как правило, не превышало 1%. Следовательно, при высокой температуре димеры пиперилена подвергаются деструкции, образуя новые радикалы, за счет которых идет процесс зарождения цепи (инициирования). Проведение синтеза при 280 и 320°С приводит к снижению концентрации преимущественно трех изомеров: изомера (V) — с 40.0 до 33.8%, изомера (VI) — с 15.7 до 10.3% и изомера (VII) — с 17.2 до 13.1%.

В результате при синтезе нефтеполимерной смолы из пиперилена при 320°С образуется сравнительно светлая смола (цвет по Гарднеру до 8), а при синтезе из димеров цвет смолы практически черный (выше 16 по шкале Гарднера).

В результате синтезов методом термической полимеризации были получены светлые жидкие вязкие алифатические нефтеполимерные смолы, обладающие хорошей адгезией (табл. 6). Как и следовало ожидать, чем ниже температура процесса, тем выше молекулярная масса получаемых олигомеров. Средняя молекулярная масса с ростом температуры синтеза уменьшается с 15 696 до 1012. Низкомолекулярные олигомеры действуют как растворители, тем самым снижая вязкость смолы с 113 до 24.7 Па·с.

Смолы, полученные при 240–300°С, имеют светло-желтый цвет, что соответствует значениям 1–3 по шкале Гарднера. С увеличением температуры до 320°С смола несколько темнеет (8 по шкале Гарднера), оставаясь прозрачной желтой вязкой жидкостью. С ростом температуры степень ненасыщенности смолы снижается, и большее количество непредельных соединений вступает в химическую реакцию.

Сравнение свойств коммерческой нефтеполимерной смолы Nikorez C-1100 (KOLON CHEMICAL CO (табл. 6) и смолы, полученной при термической олигомеризации в наших экспериментах, показывает, что, несмотря на одинаковую молекулярную массу (смола, полученная при 300°С) и близкие значения вязкости, при термической олигомеризации получают исключительно жидкие смолы. Из этого можно предположить, что при термической олигомеризации образуются смолы менее разветвленной структуры, чем смола Nikorez C-1100. Другими различиями между смолой Nikorez C-1100 и смолой, полученной термическим синтезом, являются показатели цвет-

ности и иодное число, которое имеет более высокое значение для смол, полученных в нашем эксперименте. Следовательно, термически полученные алифатические нефтеполимерные смолы за счет наличия большого количества непредельных связей могут проявлять большую реакционную способность и использоваться в качестве сырья процессов химической модификации с целью получения продуктов с различными свойствами.

Выводы

Процесс термической олигомеризации пипериленовой фракции C_5 протекает в интервале температур 240–320°C и приводит к получению жидких нефтеполимерных смол с различной молекулярной массой. Оптимальная температура процесса термической олигомеризации составляет 260–280°C. Длительность процесса 6–8 ч в зависимости от концентрации пиперилена в исходном сырье. Выход смолы на прореагировавший пиперилен, как правило, составляет 23–24%, конверсия пиперилена близка к 100%. Изменение условий термической полимеризации пипериленового сырья в широких диапазонах (температура, время синтеза, концентрация пиперилена в реакционной массе) не позволило получить твердую алифатическую нефтеполимерную смолу.

Процесс термической олигомеризации характеризуется низкой производительностью: отбор алифатической смолы с 1 м³ реакционного объема не превышает 60–70 кг·ч⁻¹. Реакция протекает при высоком давлении — от 1.2–1.7 до 4 МПа. При выходе установки на температурный режим при большой концентрации пиперилена в реакционной массе давление в реакторе может подниматься до 6.5 МПа и выше.

На основании проведенных исследований можно утверждать, что термический процесс получения алифатических нефтеполимерных смол не может быть рекомендован для разработки технологии на его основе.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХХС РАН.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИХХС РАН.

Конфликт интересов

А. Л. Максимов является главным редактором Журнала прикладной химии. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Мельчаков Илья Сергеевич

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4888-877X>

Дмитриев Георгий Сергеевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6529-2655>

Занавескин Леонид Николаевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7306-6164>

Максимов Антон Львович, д.х.н., проф., чл.-корр. РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Список литературы

- [1] *Думский Ю. В., Но Б. И., Бутов Г. М.* Химия и технология нефтеполимерных смол. М.: Химия, 1999. С. 7–15, 174–216.
- [2] *Mildenberg R., Zander M. Collin G.* Hydrocarbon Resins. New York: Wiley-VCH, 1997. P. 11–53.
- [3] *Zohuriaan-Menh M. J., Omidian H.* Petroleum Resins: An Overview // J. Macromol. Sci. Part C: Polym. Rev. 2000. P. 23–49.
- [4] Pat. CN1356346A (publ. 2002). Process for synthesizing petroleum resin by thermal polymerization method.
- [5] Pat. CN1137164C (publ. 2004). Process for synthesizing petroleum resin by thermal polymerization method.
- [6] *Валитов Р. Б., Ликумович А. Г., Лунин А. Ф., Мичуров Ю. И., Паушкин Я. М.* Синтез димеров пиперилена // Доклады нефтехимической секции. Уфа: Уфим. нефт. ин-т, 1967. № 3. С. 33–40.
- [7] *Лебедев Н. Н., Манаков М. Н., Швец В. Ф.* Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1984. С. 216–217.