

В. Г. Бондалетов, А. А. Ляпков, Е. И. Мельник,
Р. Я. Дебердеев

ТЕРПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КАК МОДЕЛЬ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ФРАКЦИИ C_9 ЖИДКИХ-ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА БЕНЗИНА

Ключевые слова: каталитическая олигомеризация, терполимеризация, жидкие продукты пиролиза, нефтеполимерные смолы, дициклопентадиен, стирол, α -метилстирол, винилтолуол, инден, фракция C_9 , тетрахлорид титана, адиабатическая установка, термометрический метод, константы скорости, моделирование.

Рассмотрен процесс терполимеризации основных непредельных компонентов жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина в толуоле как модель олигомеризации фракции C_9 под действием каталитической системы $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_2Cl$. Установлены относительные реакционные способности стирола, индена и дициклопентадиена, составляющие 80...85 % от общего количества мономеров. На основании данных адиабатической термометрии, а также ИК- и ЯМР 1H -спектроскопии установлена возможность получения поли(олиго)мерных продуктов, в основном соответствующих промышленным нефтеполимерным смолам, получаемым из фракции C_9 .

Keywords: catalytic oligomerization, terpolymerization, liquid products of pyrolysis, petroleum resins, dicyclopentadiene, styrene, α -methylstyrene, vinyltoluene, indene, C_9 fraction, titanium tetrachloride, an adiabatic reactor, the thermometric method, the rate constant, modeling.

We consider the process terpolymerization of major unsaturated components of liquid products of gasoline pyrolysis in toluene as a model for the oligomerization of C_9 fraction under the action of the catalytic system $TiCl_4 - Et_2AlCl$. It was established the relative reactivity of styrene, indene, and dicyclopentadiene comprising 80...85 % of the total quantity of monomers in fraction. On the basis of the adiabatic temperature thermometry, as well as IR and 1H NMR spectroscopy, the possibility of obtaining poly(oligo)-dimensional products, mostly industry-petroleum polymer resins derived from the C_9 fraction.

Введение

Жидкие продукты пиролиза – побочные продукты, образующиеся в процессе пиролиза углеводородного сырья при получении низших олефинов. Решение проблемы утилизации побочных продуктов является важной инженерно-экономической задачей при организации эффективного производства. Одним из таких решений является получение олигомерных продуктов из жидких продуктов пиролиза (нефтеполимерных смол), нашедших широкое применение в лакокрасочной, целлюлозно-бумажной промышленности, и шинной промышленности [1].

Фрагментарный состав НПС, очевидно, зависит от компонентного состава исходных фракций жидких продуктов пиролиза (ЖПП). Однако даже в пределах одного интервала температур выкипания фракции образующиеся продукты олигомеризации могут относиться к различным типам НПС. При этом использование различных иницирующих или каталитических систем приводит к различным по составу НПС даже из одного вида сырья. Если принять во внимание, что мономерный (компонентный) состав ЖПП в определенной мере зависит от вида сырья, подаваемого в печи пиролиза, режимов их работы и эффективности разделяющих блоков, то становится понятной возможность получения широкого спектра составов и свойств образующихся смол.

Очевидно, что существует необходимость понимания закономерностей образования продуктов полимеризации содержащихся во фракции мономеров в условиях, заданных производителями НПС и,

соответственно, производства смол с заранее обусловленными свойствами.

Решение задачи связано с исследованиями поведения индивидуальных мономеров, их смесей в различных соотношениях, моделирующих состав фракций ЖПП, под действием используемых каталитических систем.

Кроме того, актуальность проблемы моделирования процесса олигомеризации ЖПП связана, с одной стороны, с перспективой замены тяжелого сырья в процессах пиролиза на более легкое, и, с другой стороны, с отдаленной перспективой внедрения технологий получения низших олефинов через синтез-газ или путем метатезиса. И тот, и другой путь неизбежно приводят к критическому уменьшению количества жидких продуктов пиролиза как сырьевого источника для получения нефтеполимерных смол. Однако современное состояние и перспективы развития резинотехнической и шинной промышленности (выбор оборудования, технологические режимы, композиционные рецептуры) связаны с ужесточением требований к применяемым ингредиентам, стабильности их свойств и воспроизводимости качества получаемых изделий. Поэтому следует предусмотреть необходимость получения олигомерных продуктов, соответствующих требованиям к нефтеполимерным смолам и превосходящих их и получаемых на основе соответствующего набора индивидуальных непредельных соединений.

В этой связи рассмотрены основные кинетические закономерности процессов получения олигомерных продуктов из индивидуальных мономеров, таких как стирол, инден и дициклопентадиен, которые максимально характеризуют компонентный

состав большинства высококипящих фракций жидких продуктов пиролиза. В качестве основного метода синтеза олигомеров нами был выбран метод ионной полимеризации с использованием гомогенных каталитических систем $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Известно [2], что в присутствии кислот Льюиса из жидких продуктов пиролиза, содержащих непредельные ароматические и циклические мономеры, получают нефтеполимерные смолы линейного строения. С другой стороны, при высоком содержании в жидких продуктах пиролиза дициклопентадиена катионной полимеризацией получают олигомерные продукты, обладающие сшитой трехмерной структурой [3].

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования в работе была выбрана фракция C_9 установки ЭП-450 Ангарской нефтехимической компании.

Как правило, во фракции C_9 содержится около 50 % непредельных углеводородов, основными из которых являются замещенные стиролы, дициклопентадиен и инден.

Для моделирования процесса олигомеризации в данной работе изучали терполимеризацию мономеров, составляющих основу фракции C_9 – стирола (винилтолуола, α -метилстирола), дициклопентадиена и индена.

В качестве инициатора использовали TiCl_4 и его комплекс с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в мольном соотношении 1 : 1 в растворе толуола. Для изучения кинетики процессов терполимеризации и олигомеризации применяли термометрический метод [4].

Эксперимент проводили на установке, которая представляет собой адиабатический реактор идеального смешения объемом 100 мл [5]. В качестве чувствительного элемента датчика, соединенного с ЭВМ, использован миниатюрный пленочный платиновый термометр сопротивления, нанесенный на керамическую подложку (ЛТ-300 ООО «ТЕРМЭКС-П», г. Томск).

Мономеры очищали от стабилизатора промывкой раствором щелочи, сушили над хлористым кальцием и перегоняли при пониженном давлении (~6,6 кПа).

Толуол (ГОСТ 5789-78) абсолютировали по известной методике [6].

Тетрахлорид титана с содержанием основного вещества 99,9 % и плотностью 1,727 г/см³ использовали без дополнительной очистки.

Диэтилалюминийхлорид использовали в виде раствора в толуоле с концентрацией 0,19 г/см³. Рабочие растворы готовили разбавлением основного сухим растворителем до необходимой концентрации. Все работы с TiCl_4 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ проводили в боксе с инертной атмосферой.

Переход от шкалы «Температура – Время» к шкале «Конверсия – Время» осуществляли по формуле вида [7].

ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометров Thermo SCIENTIFIC Nicolet 5700 и СИМЕКС ФТ-801 в области 400...4000 см⁻¹.

Термогравиметрический анализ проводили на совмещенном анализаторе Thermo SCIENTIFIC SDT Q600.

Спектры ЯМР ¹H снимали на ЯМР-Фурье спектрометре Bruker AVANCE AV 300.

Хроматомасс-спектры записывали на газовом хроматографе – масс-спектрометре Thermo TRACE DSQ.

Обсуждение результатов

Олигомеризацию проводили последовательным добавлением в раствор мономеров в толуоле сначала $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, а затем, после стабилизации температурного режима в адиабатическом реакторе, TiCl_4 .

Термометрическая кривая фиксировалась после начала добавления компонентов в реактор до окончания реакции дезактивации. На термометрической кривой можно выделить три участка, связанные с последовательным добавлением к раствору мономера в толуоле компонентов каталитической системы и дезактиватора, в качестве которого в работе использовали оксид пропилена. Каждый участок сопровождается соответствующим ростом температуры в результате протекающих процессов сольватации, олигомеризации и дезактивации.

Олигомеризация имеет первый порядок относительно мономеров и протекает до установления равновесия или до полного исчерпания мономеров (конец реакции определялся по прекращению выделения тепла в адиабатическом реакторе).

Тогда для расчета наблюдаемой константы скорости процесса олигомеризации можно использовать полулогарифмическую анаморфозу кинетической кривой (рис. 1).

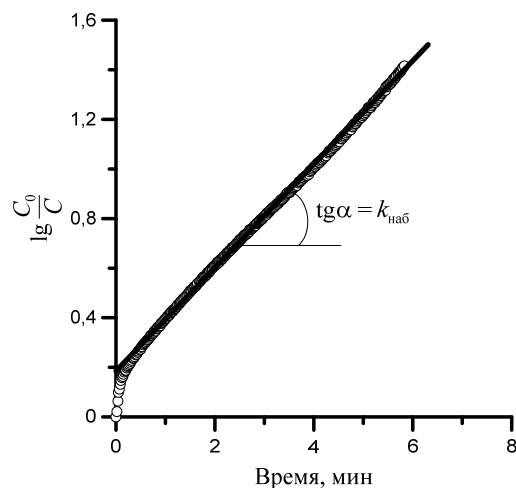


Рис. 1 – Полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой терполимеризации смеси дициклопентадиена-стирола-индена (0,46 : 0,14 : 0,40 мол. д.) в растворе толуола под действием каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ($1,9 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

При добавлении компонентов каталитической системы в раствор мономера в толуоле наблюдается резкий скачок температуры, связанный с большим выделением тепла в результате пересольватации. Это отмечается на кинетической кривой в

виде начального участка, имеющего более крутой наклон, чем у основной части кривой, соответствующей олигомеризации.

Наклон прямолинейного участка полулогарифмической анаморфозы кинетической кривой (рис. 1) соответствует наблюдаемой константе скорости олигомеризации.

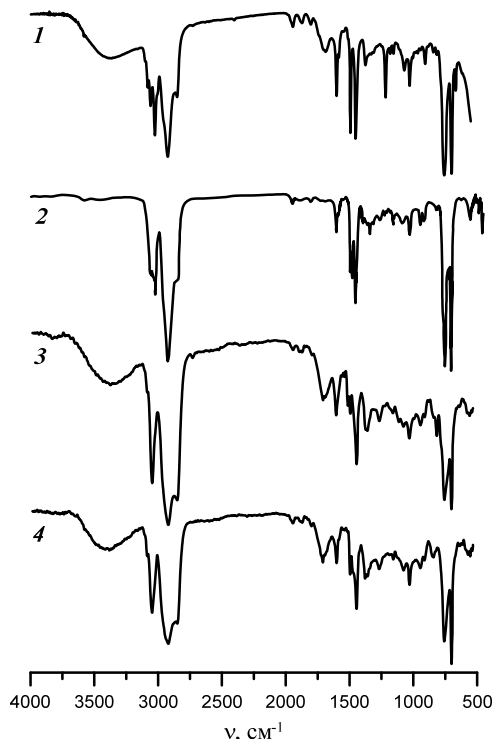


Рис. 2 – ИК-спектры олигомерных продуктов: 1 – фракции С₉; 2 – терполимера дициклопентадиен-стирол-инден; 3 – терполимера дициклопентадиен-винилтолуол-α-метилстирол; 4 – терполимера дициклопентадиен-α-метилстирол-инден

Анализ ИК- (рис. 2) и ¹H ЯМР-спектров (рис. 3) показал, что терполимеры индивидуальных мономеров, входящих в состав жидких продуктов пиролиза схожи с нефтеполимерными смолами, что позволяет использовать терполимеры в качестве модельных аналогов для изучения свойств нефтеполимерных смол [8].

Для расчета содержания основных мономерных звеньев, полученные НПС анализировали методом ЯМР ¹H-спектроскопии. Для этого использовали методику расчета состава терполимера стирола (винилтолуола, α-метилстирола), дициклопентадиена (ДЦПД) и индена, полагая, что основной вклад в структуру образующейся смолы вносят именно эти соединения [9]. В ЯМР ¹H- спектре терполимера ДЦПД, стирола и индена рассчитывали интегральные интенсивности ароматических, олефиновых и алифатических протонов и определяли соотношение звеньев ДЦПД, стирола и индена (состав терполимера).

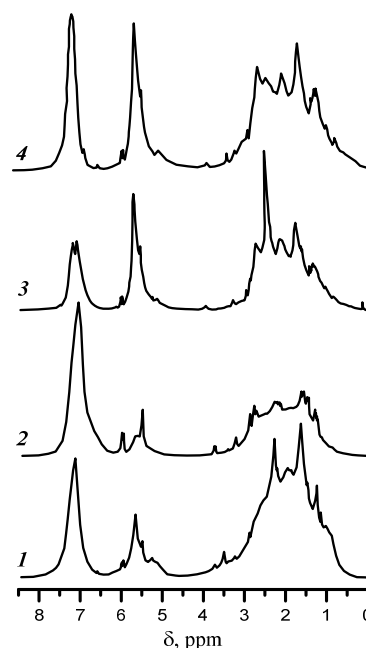


Рис. 3 –ЯМР ¹H- спектры олигомерных продуктов: 1 – фракции С₉; 2 – терполимера дициклопентадиен-стирол-инден; 3 – терполимера дициклопентадиен-винилтолуол-α-метилстирол; 4 – терполимера дициклопентадиен-α-метилстирол-инден

Расчет проводили по формулам:

$$m_{DCPD} = \frac{1}{Y_{DCPD}} \cdot \sum Y;$$

$$m_{St} = \frac{1}{x_{St}} \cdot \sum X - \frac{\sum Z - \frac{z_{St}}{x_{St}} \cdot \sum X - \frac{z_{DCPD}}{Y_{DCPD}} \cdot \sum Y}{z_{In} - x_{In} \cdot \frac{z_{St}}{x_{St}}} \cdot \frac{x_{In}}{x_{St}};$$

$$m_{In} = \frac{\sum Z - m_{DCPD} \cdot z_{DCPD} + (m_{DCPD} \cdot x_{DCPD} - \sum X) \cdot \frac{z_{St}}{x_{St}}}{z_{In} - x_{In} \cdot \frac{z_{St}}{x_{St}}},$$

где m_{DCPD} , m_{St} и m_{In} – содержание в терполимере звеньев ДЦПД, стирола и индена соответственно; $\sum X$ – суммарная доля ароматических протонов в ЯМР ¹H- спектре терполимера ДЦПД, стирола и индена; $\sum Y$ – суммарная доля ароматических протонов в ЯМР ¹H- спектре терполимера ДЦПД, стирола и индена; $\sum Z$ – суммарная доля алифатических протонов в ЯМР ¹H- спектре терполимера ДЦПД, стирола и индена; y_{DCPD} и z_{DCPD} – содержание олефиновых и алифатических протонов в элементарном звене ПДЦПД; x_{St} и z_{St} – содержание ароматических и алифатических протонов в элементарном звене полистирола; x_{In} и z_{In} – содержание ароматических и алифатических протонов в элементарном звене полииндена.

Расчеты показали, что состав НПС соответствует модельным терполимерам, обогащенным ДЦПД, полученным в сходных условиях (табл. 1 и 2).

Как видно из данных табл. 1 и 2, в составе нефтеполимерной смолы имеются повторяющиеся звенья стирола и его производных, ДЦПД, индена и его производных. Состав нефтеполимерной смолы соответствует модельным терполимерам, обогащенным ДЦПД, полученным в сходных условиях.

Таблица 1 – Расчет состава терполимеров ДЦПД, стирола и индена

Состав мономерной смеси, мол.д.			Условия получения	Состав терполимера по данным ЯМР- ¹ H - спектроскопии, мол.д.		
ДЦПД	Стирол	Инден		ДЦПД	Стирол	Инден
0,721	0,141	0,139	Растворитель – толуол; Катализатор TiCl ₄ – Al(C ₂ H ₅) ₃ Cl	0,878	0,122	0
0,587	0,276	0,137		0,875	0,125	0
0,461	0,271	0,268		0,980	0,020	0
0,340	0,134	0,526		0,377	0,604	0,019
0,340	0,266	0,394		0,499	0,501	0
0,223	0,131	0,646		0,271	0,471	0,258
0,222	0,262	0,516		0,330	0,564	0,106
0,222	0,392	0,386		0,267	0,674	0,059
0,222	0,521	0,257		0,278	0,591	0,131
0,221	0,651	0,128		0,265	0,735	0
0,109	0,129	0,762		0,119	0,266	0,615
0,109	0,257	0,634		0,143	0,418	0,439
0,109	0,385	0,506		0,147	0,522	0,331
0,109	0,512	0,379		0,162	0,598	0,240
0,109	0,639	0,252		0,102	0,531	0,367
0,109	0,766	0,125		0,121	0,740	0,139

Обогащение исходного сырья как индивидуальными мономерами (инденом, винилтолуолом, α-метилстиролом), так и стиrolами на стадии подготовки сырья (дистилляция фракции C₉, температура выкипания до 160 °C), приводит к соответствующему увеличению содержания этих компонентов в составе НПС (табл. 2).

Таблица 2 – Расчеты брутто-состава элементарного звена нефтеполимерных смол, полученных их фракции C₉, катализатор – TiCl₄-Al(C₂H₅)₂Cl

Содержание мономеров во фракции C ₉ , мол.д.					Растворитель	Состав элементарного звена, мол.д.		
ДЦПД	Стирол	Инден	α-Метил-стирол	Винил-толуол		ДЦПД	Стиролы	Инден
0,16	0,21	0,035	0,025	0,075	Толуол	0,864	0,033	0,103
0,16	0,21	0,035	0,025	0,075	Гексан	0,717	0,210	0,073
0,14	0,2	0,083	0,02	0,073	Толуол	0,6481	0,1055	0,2464
0,15	0,205	0,049	0,022	0,074	Толуол	0,7197	0,1364	0,1439
0,05	0,1	0,12	0,18	0,05	Толуол	0,0671	0,4279	0,505
0,12	0,18	0,05	0,02	0,13	Толуол	0,3916	0,4554	0,1534

На состав образующихся нефтеполимерных смол, как и следовало ожидать, влияют условия их получения. Из одного и того же сырья в гексане образуется смола, обогащенная производными стирола, по сравнению со смолой, полученной в толуоле.

Состав исходной смеси непредельных соединений имеет определяющее значение для выхода и свойств конечных продуктов, образующихся при катионной полимеризации фракции C₉ и модельных смесей мономеров, составляющих ее основу. Так, например, увеличение относительного содержания стиролов в исходной смеси приводит к снижению цвета полученных нефтеполимерных смол, и наоборот, обогащение исходной смеси инденом и/или дициклопентадиеном приводит к получению более темных нефтеполимерных смол. Повторяющиеся звенья, образованные инденом и дициклопентадиеном, имеют в своем составе напряженные 5-ти членные циклы и непредельные связи, которые легко подвергаются окислению на воздухе, и как следствие, углублению цвета таких смол.

Добавки индена и винилтолуола в исходное сырье повышают температуру размягчения получаемых нефтеполимерных смол и их молекулярную массу. Напротив, добавки α-метилстирола приводят к снижению этих параметров.

Увеличение содержания в исходной смеси мономеров ДЦПД приводит к протеканию процессов сшивки и окисления в структуре НПС [10]. Процессы структурирования олигомеров и окисления ненасыщенных связей в олигомерах сопровождаются положительным тепловым эффектом, причем на воздухе фиксируются четкие границы процессов сшивки и окисления ненасыщенных связей, в то время как в инертной атмосфере выделяется один экзотермический пик при 120 °C, относящийся к процессу структурирования (рис. 4).

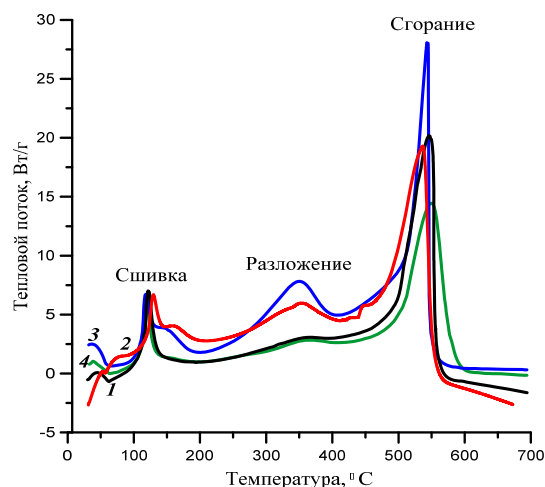


Рис. 4 – Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии олигомерных продуктов: 1 – фракции C₉; 2 – терполимера дициклопентадиен-стирол-инден; 3 – терполимера дициклопентадиен-винилтолуол-α-метилстирол; 4 – терполимера дициклопентадиен-α-метилстирол-инден

Увеличение в сырье содержания дициклопентадиена свыше 35 % (в пересчете на мономеры) приводит к получению смол, содержащих большее количество двойных связей.

Выводы

Из полученных результатов следует, что свойства покрытий на основе НПС, синтезированных в различных условиях, изменяются в широких

пределах, причем определяющую роль при этом играет изменение состава исходного сырья. Варьирование содержания в исходном сырье непредельных компонентов позволит эффективно управлять свойствами получаемых НПС и покрытий на их основе, а также найти новые области их применения и расширить ассортимент продуктов. В решении этой проблемы поможет использование оптимального состава компонентов смеси фракций жидких продуктов пиролиза, что позволит выпускать НПС, отличающиеся постоянством качества и удовлетворяющие требованиям различных заказчиков, даже при использовании фракций, полученных на различных установках и из различного сырья.

Литература

1. Ю.В. Думский, Б.И. Но, Г.М. Бутов. Химия и технология нефтеполимерных смол. Химия, Москва, 1999. 312 с.
2. J.K. Shorrock, J.H. Clark, K. Wilson, J. Chisem. Organic Process Research & Development, **5**, 3, 249–253 (2001).
3. D.D. Andjelkovic, R.C. Larock. Biomacromolecules, **7**, 3, 927–936 (2006).
4. Г.П. Гладышев, К.М. Гилов. Полимеризация при высоких степенях превращения и методы ее исследования. Наука, Алма-Ата, 1968. 144 с.
5. А.А. Ляпков, Е.И. Ионова, В.М. Сутягин, Н.А. Никонова. Известия Томского политехнического университета, **313**, 3, 59–65 (2008).
6. А. Вайсбергер, Д. Проскауэр. Органические растворители. Изд-во иностр. лит-ры, Москва, 1958, 584 с.
7. Н.Н. Кузнецов, Е.И. Ионова, А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов, А.А. Мананкова. Химическая промышленность, **7**, 367–369 (2009).
8. Е.И. Ионова, А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов, Е.В. Васильева, О.С. Гайдукова, Н.В. Извекова, А.П. Зайцева, Н.С. Шипилова. Известия Томского политехнического университета, **316**, 3, 90–96 (2010).
9. Е.И. Ионова. Дисс. канд. хим. наук. Томский политехнический университет, Томск, 2012. 126 с.
10. Е.И. Ионова, А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов. Известия Томского политехнического университета, **318**, 3, 101–105 (2011).

© **В. Г. Бондалетов** – канд. хим. наук, доцент каф. технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, bondaletovVG@mail.ru; **А. А. Ляпков** – канд. хим. наук, доцент кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, alexdes@tpu.ru; **Е. И. Мельник** – ассистент каф. технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, ionova@tpu.ru; **Р. Я. Дебердеев** – д-р техн. наук, гл. науч. сотр., профессор КНИТУ, deberdeev@kstu.ru.

© **V. G. Bondaletov** – PhD. chemical. Associate Professor, Department of technology of organic substances and polymeric materials of the Institute of Natural Resources, National Research Tomsk Polytechnic University, bondaletovVG@mail.ru; **A. A. Lyapkov** – PhD. chemical. Associate Professor, Department of technology of organic substances and polymeric materials of the Institute of Natural Resources, National Research Tomsk Polytechnic University, alexdes@tpu.ru; **E. I. Melnik** – Assistant Professor, Department of Technology of organic substances and polymeric materials of the Institute of Natural Resources, National Research Tomsk Polytechnic University, ionova@tpu.ru; **R. Y. Deberdeev** – Dr. Sci. Sciences, Ch. scientific. et al., professor of KNRTU, deberdeev@kstu.ru.