

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ  
(наименование института полностью)  
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»  
(наименование кафедры)  
04.03.01 «Химия»  
(код и наименование направления подготовки, специальности)  
«Медицинская и фармацевтическая химия»  
(направленность (профиль)/ специализация)

## БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Катионная полимеризация пиролизной C<sub>5</sub>-фракции»

Студент	Д. М. Ульянова	
	_____	_____
	(И.О. Фамилия)	(личная подпись)
Руководитель	В.А. Розенцвет	
	_____	_____
	(И.О. Фамилия)	(личная подпись)
Консультанты	Е. Ю. Аношина	
	_____	_____
	(И.О. Фамилия)	(личная подпись)

### Допустить к защите

Заведующий кафедрой д.х.н., профессор Г.И. Остапенко \_\_\_\_\_  
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия) (личная подпись)

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 г.

Тольятти 2018

## АННОТАЦИЯ

В работе исследована катионная полимеризация пиролизной C<sub>5</sub>-фракции под действием каталитических систем на основе AlCl<sub>3</sub>, VOCl<sub>3</sub>, VF<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> и комплекса Густавсона (AlCl<sub>3</sub>·0.5HCl·м-ксилол). Показано, что использование в реакции комплекса Густавсона, модифицированного диизопропиловым эфиром, позволяет с высоким выходом синтезировать полностью растворимые полимеры. Определены конверсии ненасыщенных компонентов пиролизной C<sub>5</sub>-фракции в полимер при различной продолжительности процесса. Установлена реакционная способность ненасыщенных углеводородов пиролизной фракции в реакции катионной полимеризации. Синтезированные полимеры характеризуются высокой ненасыщенностью и могут быть использованы в качестве пленкообразующих соединений в лакокрасочной промышленности.

## ABSTRACT

The title of the graduation work is “Cationic polymerization of C<sub>5</sub>-fraction pyrolysis”. This work is devoted to the search for optimal catalytic systems for the cationic polymerization of C<sub>5</sub>-fraction pyrolysis and for application areas of the synthesized polymers.

The aim of the work is to develop a cationic catalytic system and polymerization conditions for the C<sub>5</sub>-fraction pyrolysis, which ensure high conversion of unsaturated hydrocarbons. The scope of the work is to study the literature on this topic and to provide an experiment for cationic polymerization.

The graduation work consists of an introduction, two chapters, a conclusion, list of 63 references, including 37 foreign sources. The text of the work contains 14 figures, 10 tables and 2 formulas.

The first chapter describes technological scheme for processing the fraction pyrolysis and the well-known methods of cationic polymerization of C<sub>5</sub>-fraction pyrolysis.

The second chapter studies the cationic polymerization of C<sub>5</sub>-fraction pyrolysis under the influence of different catalytic systems.

The results of the study shows that the optimal catalytic system for cationic polymerization of C<sub>5</sub>-fraction pyrolysis is the Gustavson complex (AlCl<sub>3</sub>·0.5HCl·xylene) with diisopropyl ether. The synthesized polymers are membrane-forming compounds which can be used in the paint and varnish industry.

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение . . . . .	7
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР . . . . .	9
1.1 Общие сведения о процессе катионной полимеризации ненасыщенных соединений . . . . .	9
1.2 Закономерности катионной полимеризации сопряженных диенов. . . . .	9
1.2.1 Катионная полимеризация 1,3-пентадиена . . . . .	11
1.2.2 Катионная полимеризация изопрена. . . . .	14
1.2.3 Катионная полимеризация циклопентадиена. . . . .	16
1.3 Сведения о процессе пиролиза углеводородов. . . . .	18
1.4 Состав C <sub>5</sub> -фракций, образующихся в процессе пиролиза углеводородов. . .	20
1.5 Получение алифатических углеводородных смол из пиролизной C <sub>5</sub> -фракции. . . . .	22
1.5.1 Технологическая схема получения алифатических смол. . . . .	22
1.5.2 Стадия отделения циклопентадиена. . . . .	23
1.5.3 Стадия катионной полимеризации пиролизной C <sub>5</sub> -фракции. . . . .	26
1.5.4 Стадия выделения алифатической смолы. . . . .	30
1.6 Заключение. . . . .	32
2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. . . . .	33
2.1 Определение состава исходной пиролизной C <sub>5</sub> -фракции. . . . .	33
2.2 Поиск оптимальных каталитических систем и условий полимеризации пиролизной C <sub>5</sub> -фракции . . . . .	34
2.3 Оценка реакционной способности ненасыщенных углеводородов пиролизной C <sub>5</sub> -фракции в процессе катионной полимеризации. . . . .	41
2.4 Области применения полимеров пиролизной C <sub>5</sub> -фракции. . . . .	43
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ . . . . .	47
3.1 Характеристика исходных веществ . . . . .	47
3.1.1 Приготовление комплекса Густавсона. . . . .	48
3.1.2 Приготовление комплексов кислот Льюиса с диизопропиловым эфиром. . .	48
3.2 Проведение процесса полимеризации образца пиролизной C <sub>5</sub> -фракции . . . .	48

3.3	Определение состава углеводородов в исходной пиролизной C <sub>5</sub> -фракции и во фракциях после реакции полимеризации .....	49
3.4	Характеристика полимера .....	49
3.4.1	Определение нерастворимой фракции в полученном полимере.....	49
3.4.2	Определение молекулярных характеристик полученных полимеров .....	49
3.4.3	Определение ненасыщенности полимера.....	50
3.4.4	Определение эксплуатационных характеристик полимеров.....	50
	Заключение .....	52
	Список используемой литературы .....	53

## Принятые сокращения

В настоящей работе применяются следующие термины с соответствующими определениями:

ДИПЭ	диизопропиловый эфир
ДМАБ	диметилаллил бромид
ДЦПД	дициклопентадиен
ЦПД	циклопентадиен
КЛ	кислота Льюиса
НФ	нерастворимая фракция
ПФ	пиролизная фракция
РФ	растворимая фракция
ТХУК	трихлоруксусная кислота
$M_n$	среднечисленная молекулярная масса
$M_w$	среднемассовая молекулярная масса
$M_w/M_n$	полидисперсность
СКОП	синтетический каучук олигопипериленовый

## Введение

Пиролизная  $C_5$ -фракция является одним из крупнотоннажных побочных продуктов процесса получения этилена и пропилена методом пиролиза углеводородов. В зависимости от состава фракции углеводородов, подаваемой на пиролиз, содержание пиролизной  $C_5$ -фракции в продуктах пиролиза находится, как правило, в интервале от 4 до 8 мас. %. За рубежом пиролизная  $C_5$ -фракция используется для получения алифатических углеводородных смол, которые применяются для производства адгезивов, пластификаторов и лакокрасочных материалов. Процесс производства алифатических смол из пиролизной  $C_5$ -фракции является технологически сложным и энергоемким, что обуславливает относительно высокую стоимость продукта. На первой стадии проводят димеризацию циклопентадиена с последующим выведением концентрата дициклопентадиена из куба колонны ректификации. На второй стадии смесь углеводородов с верха колонны ректификации поступает на стадию подготовки, на которой от  $C_5$ -фракции отделяется значительная часть диеновых углеводородов для обеспечения необходимого соотношения диенов к олефинам. Катионная полимеризация протекает в реакторе в присутствии кислот Льюиса, таких как  $AlCl_3$ ,  $BF_3$  или комплекса Густавсона. Катализатор дезактивируют спиртом, а продукты разложения катализатора удаляют водной отмывкой. Далее раствор полимера поступает на стадию двухступенчатой дегазации, после которой углеводородная алифатическая смола подается на узел упаковки.

В настоящее время в России такая схема переработки пиролизной  $C_5$ -фракции не реализована ни на одном из нефтеперерабатывающих предприятий, использующих процесс пиролиза углеводородов. На ряде предприятий эта фракция возвращается на стадию пиролиза углеводородов. Это приводит к отложению кокса и сажи в реакционной зоне и закалочных аппаратах, что связано с полимеризацией ненасыщенных углеводородов,

преимущественно диенов, при высоких температурах процесса пиролиза. В этой связи актуальной задачей является разработка простых технологических методов существенного сокращения содержания ненасыщенных углеводородов в пиролизной  $C_5$ -фракции, возвращаемой на стадию пиролиза. Для этого в настоящей работе использовался метод катионной полимеризации пиролизной  $C_5$ -фракции без предварительного отделения циклопентадиена. Литературные сведения о полимеризации такой фракции ограничиваются несколькими работами, в которых не была достигнута высокая степень превращения ненасыщенных углеводородов, при этом в ряде случаев наблюдается образование нерастворимых продуктов реакции.

Целью настоящей работы является поиск методов сокращения содержания диеновых углеводородов в пиролизной  $C_5$ -фракции, возвращаемой на стадию пиролиза углеводородов .

Для достижения поставленной цели были разработаны следующие задачи:

1. исследовать возможность снижения диеновых углеводородов в пиролизной  $C_5$ -фракции методом катионной полимеризации без предварительного отделения циклопентадиена;
2. подобрать условия получения полностью растворимых полимеров;
3. найти области применения полученных из пиролизной  $C_5$ -фракции полимеров.

## 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Общие сведения о процессе катионной полимеризации ненасыщенных соединений

Катионная полимеризация – это процесс получения высокомолекулярных соединений, при котором образование макромолекул происходит за счет последовательного присоединения молекул мономера к положительно заряженному реакционноспособному центру (карбокатиону) растущей цепи [1]. Катионная полимеризация применяется в промышленности для получения ряда полимерных и сополимерных соединений, например, бутилкаучука, полиизобутилена, поливинилалкиловых эфиров различного строения, полидиенов и других полимеров [1-6]. Катионная полимеризация ненасыщенных соединений инициируется широким кругом каталитических систем. К основным катализаторам процесса можно отнести следующие [2-4]:

1. Протонные кислоты:  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;
2. Апротонные кислоты (кислоты Льюиса):  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$  и другие в сочетании с инициаторами полимеризации, такими как  $\text{H}_2\text{O}$ , спирты, алкилгалогениды;
3. Галогены:  $\text{I}_2$ ,  $\text{ICl}$ ,  $\text{IBr}$ ;
4. Соли оксония ( $\text{R}_3\text{O}^+\text{A}^-$ , где  $\text{A}=\text{BF}_3$ ,  $\text{SbCl}_6$ ,  $\text{R}=\text{Alk}$ ).

По сравнению с другими видами полимеризации процесс катионной полимеризации имеет ряд существенных преимуществ, такие как высокая скорость протекания реакции, относительно низкая себестоимость каталитических систем и возможность вовлечения в процесс широкого спектра мономеров [2-5]. К недостаткам процесса можно отнести высокую чувствительность процесса катионной полимеризации к содержанию примесей в исходных компонентах, также возможность протекания побочных реакций, приводящих к получению сшитых полимеров [2-5].

### 1.2 Закономерности катионной полимеризации сопряженных диенов

В настоящее время в литературе значительное количество публикаций посвящено процессам катионной полимеризации сопряженных диенов (1,3-диенов). Это связано с широким использованием в промышленности реакций катионной полимеризации сопряженных диенов для производства алифатических углеводородных смол, каучука СКОП и других полимерных материалов, используемых в качестве пластификаторов, компонентов лакокрасочных материалов и адгезивов [2-4]. В ходе процесса катионной полимеризации 1,3-диенов получается широкий спектр продуктов – от жидких олигомеров до каучукообразных полимеров [4, 5,7-9]. Первые работы, связанные с процессами катионной полимеризации 1,3-диенов, появились еще в конце прошлого века, но широкой промышленной реализации такой метод не получил ввиду ряда причин, таких как высокая чувствительность к условиям проведения процесса катионной полимеризации, чистота исходных реагентов, необходимость дополнительной очистки полученных полимеров от остатков катализатора [5, 7]. В настоящее время изучение закономерностей катионной полимеризации сопряженных диенов представляет значительный интерес, так как полученные в ходе процесса полимеры находят все большее применение в различных областях промышленности [7-9].

Процессы катионной полимеризации сопряженных диенов характеризуются некоторыми особенностями [7-9]. Одной из них является разнообразие микроструктур, которые могут возникать при вхождении мономера в цепь. Другой характерной особенностью является образование циклических структур в полимерной цепи, что приводит к уменьшению ненасыщенности полидиенов. Содержание циклических структур зависит от природы исходного 1,3-диена, температуры процесса, полярности используемого растворителя [7]. Также в ходе процесса катионной полимеризации сопряженных диенов возможно образование сшитой нерастворимой фракции. Низкая молекулярная масса полидиенов, образующихся в ходе процесса катионной полимеризации, обусловлена

протеканием реакций передачи цепи на мономер и растворитель [5, 7]. В этом тоже заключается одна из ключевых особенностей катионной полимеризации сопряженных диенов. Относительная скорость реакции передачи цепи на мономер растет с кислотностью катализатора и падает с увеличением полярности растворителя. Рассмотрим процессы катионной полимеризации некоторых сопряженных диенов более подробно.

### 1.2.1. Катионная полимеризация 1,3-пентадиена

1,3-пентадиен (пиперилен) содержится в продуктах крекинга и пиролиза нефтехимического сырья, также является побочным продуктом в ходе реакции дегидрирования изопентана с получением изопрена. Известно, что 1,3-пентадиен может существовать в двух изомерных формах: цис-1,3-пентадиен и транс-1,3-пентадиен. В литературных источниках отмечается, что 1,3-пентадиен может вступать в реакции полимеризации и сополимеризации по катионному механизму [4, 5, 7]. Процессы катионной полимеризации могут катализироваться как протонными кислотами, так и кислотами Льюиса [4, 5, 7].

В работе [10] был подробно изучен процесс катионной полимеризации 1,3-пентадиена в присутствии различных кислот Льюиса ( $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ,  $\text{AlEtCl}_2$ ), при этом в систему было введено определенное количество воды (табл. 1). Авторами было отмечено, что активность транс-изомера 1,3-пентадиена выше, чем цис-изомера, независимо от используемой кислоты Льюиса. При катионной полимеризации цис-изомера полученный полимер обладал меньшей ненасыщенностью и высоким содержанием нерастворимой фракции, чем полимер, полученный при полимеризации транс-изомера, что объясняется склонностью цис-изомера к реакциям циклизации и образованию сшитых структур. Авторы работы [11] изучали процесс катионной полимеризации цис- и транс-1,3-пентадиена в присутствии каталитической системы  $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ . Были получены полимеры с высокой степенью ненасыщенностью, также авторами отмечено, что при увеличении

концентрации катализатора выход и молекулярная масса полученного полимера возрастали.

Таблица 1 - Особенности полимеризации изомеров 1,3-пентадиенов и структурные характеристики полученных полимеров по данным работы [10].

Мономер	Катализатор	Соотношение H <sub>2</sub> O/катализатор	Конвер- сия, %	Гель- фракция, мас. %	Ненасыщ енность, %
Транс- изомер	SnCl <sub>4</sub>	1.00	60	12	79.0
	TiCl <sub>4</sub>	0.65	90	0	89.0
	AlBr <sub>3</sub>	0.05	80	0	78.5
	AlEt <sub>2</sub> Cl	0.96	100	0	92.6
	AlEtCl <sub>2</sub>	0.004	75	0	83.5
Цис- изомер	SnCl <sub>4</sub>	1.00	45	15	85.5
	TiCl <sub>4</sub>	0.70	60	16	78.5
	AlBr <sub>3</sub>	0.05	40	2	81.0
	AlEt <sub>2</sub> Cl	1.00	65	0	82.5
	AlEtCl <sub>2</sub>	0.006	45	0	75.8

В работе [12] процесс катионной полимеризации 1,3-пентадиена проводили в присутствии эфирата трифторида бора. Реакция протекала в среде хлористого метилена при температуре 0°C. При введении в реакционную массу следов воды скорость катионной полимеризации 1,3-пентадиена заметно возрастала.

Еще одним катализатором процесса катионной полимеризации 1,3-пентадиена могут являться галогениды алюминия. В работе [13] изучалась зависимость концентрации трихлорида алюминия на процесс полимеризации 1,3-пентадиена в н-гексане при комнатной температуре. Авторами было отмечено, что при увеличении концентрации трихлорида алюминия растет выход образующегося полимера, но также увеличивается содержание нерастворимой гель-фракции.

Авторами работы [14] изучался процесс катионной полимеризации 1,3-

пентадиена под действием каталитических комплексов на основе  $TiCl_4$  с различными карбоновыми кислотами. Катионная полимеризация 1,3-пентадиена в присутствии  $TiCl_4$  протекала с низкой скоростью (рис. 1, кривая 1). В данной работе для активации процесса катионной полимеризации 1,3-пентадиена использовали различные карбоновые кислоты. Введение карбоновых кислот в состав каталитических систем во всех случаях позволило увеличить скорость процесса полимеризации и выход полученного полимера. Оптимальное мольное соотношение карбоновой кислоты/  $TiCl_4$  для всех используемых кислот лежит в интервале от 1.0 до 2.0. Из рис. 1 следует, что каталитическая система  $TiCl_4$ - $CF_3COOH$  (кривая 7) является наиболее активной для катионной полимеризации 1,3-пентадиена.

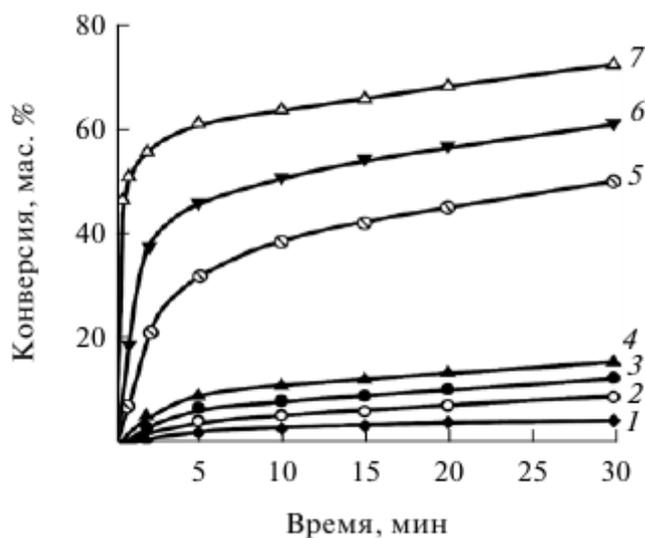


Рисунок 1 - Зависимость конверсии 1,3-пентадиена от продолжительности полимеризации в присутствии  $TiCl_4$  (1) и каталитических систем  $TiCl_4$ - $(CH_3)_3CCOOH$  (2),  $TiCl_4$ - $CH_3COOH$  (3),  $TiCl_4$ - $CH_2ClCOOH$  (4),  $TiCl_4$ - $CHCl_2COOH$  (5),  $TiCl_4$ - $CCl_3COOH$  (6),  $TiCl_4$ - $CF_3COOH$  (7) по данным работы [14].

Таким образом, катионная полимеризация 1,3-пентадиена может инициироваться широким кругом каталитических систем, но более активными являются каталитические системы на основе кислот Льюиса. Полученные полимеры имеют различные структурные характеристики, что позволяет применять их в разных областях.

## 1.2.2 Катионная полимеризация изопрена

Полиизопрен, получаемый методом катионной полимеризации, является перспективным пленкообразующим полимером, который может найти применение в производстве различных лакокрасочных материалов [4, 5, 7-9]. Впервые катионную полимеризацию изопрена осуществил в 1880 году Бушард. В ходе его эксперимента при взаимодействии изопрена с концентрированной соляной кислотой была получена смесь моно- и дихлоридов изопрена и твердый полимер, который по внешнему виду напоминал натуральный каучук [5]. Авторы работы [15] изучали катионную полимеризацию изопрена в присутствии каталитических систем на основе  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{TiCl}_4$ . Если в качестве растворителя использовали нитробензол, то реакция катионной полимеризации протекала с высокими выходами полиизопрена, если же полимеризацию проводили в среде ацетонитрила, то образование полимера не наблюдалось.

Катионная полимеризация изопрена в присутствии трихлорида алюминия в алифатическом растворителе была описана в работе [16]. Процесс активировали пропусканием через реакцию смесь сухого газообразного хлористого водорода. Полученный полимер содержал 38 мас. % нерастворимой фракции. Замена алифатического растворителя на нитробензол привела к аналогичным результатам.

Авторы работы [17] изучали катионную полимеризацию изопрена с использованием каталитических систем кумилхлорид/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  и кумиловый эфир/ $\text{TiCl}_4$ . Были получены полимеры с низкой степенью ненасыщенности, что связано с протеканием реакций внутримолекулярной циклизации. Образование нерастворимой фракции регулировали добавлением в реакцию массу диоксана или этилацетата.

В работе [18] изучали особенности катионной полимеризации изопрена в присутствии окситрихлорида ванадия. Было установлено, что полимеризация изопрена в присутствии  $\text{VOCl}_3$  протекает с высокой

скоростью без дополнительной активации системы протонодонорными соединениями (рис. 2, зависимость 2). Авторами отмечается, что для обеспечения высокой скорости полимеризации изопрена в присутствии  $\text{VOCl}_3$  достаточно содержания имеющейся в системе концентрации примесей, содержащихся в реакционной массе.

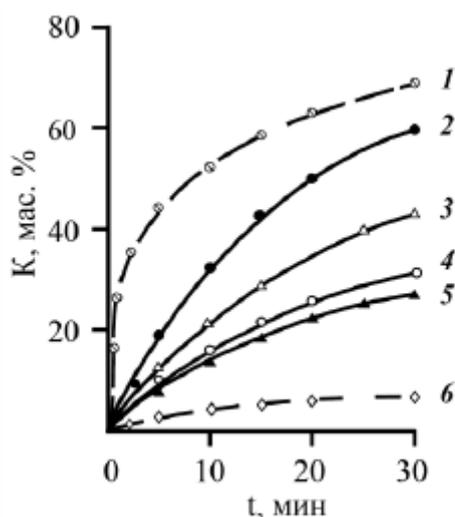


Рисунок 2 - Зависимость конверсии изопрена в присутствии каталитических систем на основе  $\text{TiCl}_4$ -ТХУК (1, 6);  $\text{VOCl}_3$ -ТХУК (2-5) по данным работы [18].

По этой причине нет необходимости в дополнительной активации каталитической системы протонодонорными соединениями. Напротив, добавление в реакционную массу трихлоруксусной кислоты (ТХУК) приводит к заметному снижению скорости реакции и выхода полимера. Микроструктура образующегося полимера практически не зависит от условий проведения процесса катионной полимеризации.

Авторы работы [19] изучали процесс катионной полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы  $\text{TiCl}_4$ -диметилаллил бромид (ДМАБ). По результатам структурного анализа был сделан вывод о том, что полученный полимер содержал как 1,4-цис-, так и 1,4-транс-звенья в цепи. Также авторы предположили протекание реакций внутримолекулярной циклизации, протекающей в полимерной цепи полиизопрена (рис. 3). Однако в работе [20] исследовали структуру различных фракций полиизопрена,

полученного методом катионной полимеризации в присутствии каталитической системы  $t\text{-BuCl/TiCl}_4$ .

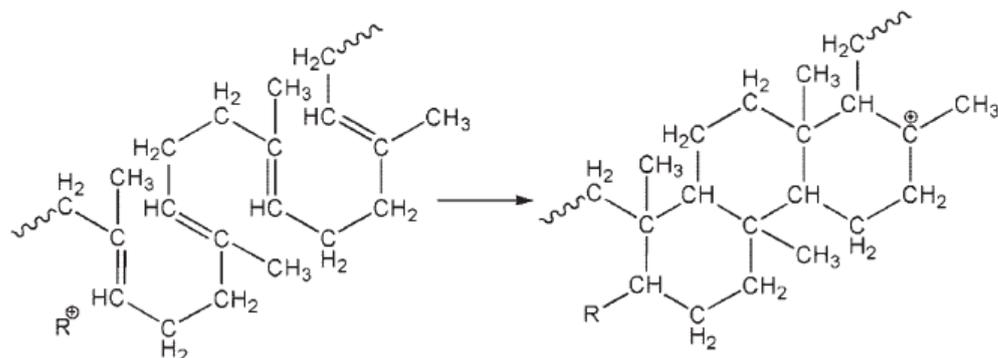


Рисунок 3 - Процесс внутримолекулярной циклизации, протекающей при катионной полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы  $TiCl_4$ -диметилаллил бромид (ДМАБ) по данным работы [19].

Было установлено, что пониженная ненасыщенность полиизопрена, синтезированного по катионному механизму, не является результатом внутримолекулярной циклизации, так как на  $^{13}C$ -ЯМР-спектрах образцов полиизопрена отсутствуют сигналы метиленового углерода. Авторы полагают, что при взаимодействии растущих макрокатионов с двойной связью полимерной цепи образуются гиперразветвленные структуры, которые и являются причиной снижения ненасыщенности полиизопрена, полученного катионной полимеризацией. Катионная полимеризация изопрена также протекает под действием различных каталитических систем, состоящих из различных кислот Льюиса с протонодонорными соединениями. При высоких степенях конверсии полученные полимеры могут содержать значительное количество нерастворимой фракции. В настоящее время полимеризация изопрена представляет значительный интерес, так как в результате может быть получен ряд ценных полимеров с различными характеристиками.

### 1.2.3 Катионная полимеризация циклопентадиена

Циклопентадиен (ЦПД) является одним из наиболее активных мономеров в катионной полимеризации, приводящим к полимерам с

жесткими циклическими звеньями и одной двойной связью в каждой мономерном звене. Полимеры, полученные на основе циклопентадиена, обладают некоторыми полезными свойствами такими как, высокая температура стеклования, образование стабильных пленок под действием тепла и света [22]. Во многих литературных источниках отмечается, что процесс катионной полимеризации циклопентадиена трудно контролировать из-за низкой стабильности растущих катионов и высокой реакционной способности полимерных двойных связей [4, 7]. Авторы работы [21] осуществили катионную полимеризацию циклопентадиена под действием  $\text{SnCl}_4/\text{HCl}$ . Использование такой каталитической системы позволило получить полимеры с достаточно узким молекулярно-массовым распределением ( $M_w/M_n=1,2-1,4$ ). Те же авторы показали, что использование в качестве катализаторов слабых кислот Льюиса, таких как  $\text{ZnBr}_2$  или  $\text{ZnI}_2$ , позволяет контролировать региоселективность процесса катионной полимеризации циклопентадиена: соответственно получено 70-76% 1,4-структур в полимерной цепи (табл. 2) [21].

Таблица 2 - Результаты катионной полимеризации циклопентадиена в присутствии каталитических систем на основе галогенидов цинка по данным работы [21]. Условия процесса:  $-78^\circ\text{C}$ ,  $[\text{СПД}]=0.50$  моль/л.

Кислота Льюиса	Растворитель	Время, дни	Конверсия, %	$M_w/M_n$	Содержание звеньев, %	
					1,2-	1,4-
$\text{ZnCl}_2$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	26	63.0	1,37	36.0	64.0
$\text{ZnBr}_2$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	5	92.0	1,37	30.0	70.0
$\text{ZnI}_2$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	14	86.0	1,36	24.0	76.0

Однако использование описанных выше каталитических систем требовало проведение процесса в безводных условиях и при достаточно низких температурах. В работе [22] описан процесс катионной полимеризации циклопентадиена под действием 1-(4-метоксифенил)этанол

$\text{BF}_3\text{OEt}_2$  в присутствии воды и при комнатной температуре. Полученные полимеры имеют узкое молекулярно-массовое распределение ( $M_w/M_n \leq 1,2-1,4$ ). Было установлено, что региоселективность процесса полимеризации цикlopentadiена с использованием системы 1-(4-метоксифенил) этанол  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$  не значительно зависит от концентрации воды, инициатора или мономера: все полученные полимеры содержат 51-57% 1,4-структур в цепи (табл. 3).

Таблица 3 - Результаты полимеризации цикlopentadiена в присутствии каталитической системы 1-(4-метоксифенил)этанол  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$  по данным работы [22]. Условия процесса:  $20^\circ\text{C}$ ,  $[\text{ЦПД}] = 0.93$  моль/л,  $[\text{BF}_3\text{OEt}_2] = 0.04$  ммоль.

$[\text{H}_2\text{O}]$ , моль/л	Время, мин	Конверсия, %	Содержание 1,4-структур, %
0.12	2	44.0	57.0
0.12	121	64.0	55.0
0	1	71.0	51.0
0.12	2	55.0	56.0
0.31	3	36.0	57.0

Таким образом, сопряженные диены активно полимеризуются по катионному механизму с образованием низкомолекулярных полимеров, характеризующимися пониженной ненасыщенностью. В качестве каталитических систем используется широкий круг кислот Льюиса в сочетании с протонодонорными или карбокатионными инициаторами. Пониженная ненасыщенность полимеров в литературе объясняется либо протеканием реакции внутримолекулярной циклизации с образованием шестичленных циклических структур, либо побочной реакцией передачи цепи на двойную связь полимера с формированием разветвленных и сшитых структур.

### 1.3 Сведения о процессе пиролиза углеводородов

В промышленности методом катионной полимеризации получают алифатические углеводородные смолы, представляющие собой гомо- и сополимеры 1,3-диенов и олефинов [6]. Полученные таким методом углеводородные смолы используются для получения различных лакокрасочных материалов, адгезивов, красок для печати и разметки дорог, пластификаторов резиновых смесей и пластиков [2-6]. Основным сырьем для получения углеводородных смол является пиролизная  $C_5$ -фракция, представляющая собой побочный продукт процесса пиролиза углеводородов. Кратко рассмотрим процесс пиролиза углеводородного сырья и состав образующейся пиролизной  $C_5$ -фракции.

Пиролиз углеводородов – это процесс глубокого разложения углеводородного сырья (жидкого и/или газообразного), протекающий при температурах 700-900°C [23]. В настоящее время процесс пиролиза является основным методом получения низших олефинов, а именно этилена и пропилена [23, 24]. В качестве сырья для пиролиза используют попутные газы нефтедобычи, технологические газы процессов нефтепереработки, газовые бензины, прямогонные бензины, рафинат риформинга [23-28]. Первые промышленные установки пиролиза углеводородов появились в США в 1920 году. Компания «Union Carbide» построила пилотную установку пиролиза этана и пропана [26]. В Западной Европе и Японии пиролиз получил заметное развитие лишь после окончания Второй Мировой войны. В СССР многотоннажное производство этилена методом пиролиза углеводородов начали осваивать в конце 40-х годов XX века, главным достижением стал запуск установки «ЭП-450» в Нижнекамске [23, 24].

Основными параметрами, влияющими на ход процесса пиролиза, являются температура, парциальные давления и время пребывания сырья в реакторе [26-28]. В зависимости от температуры, при которой протекает процесс пиролиза, различают низкотемпературный и высокотемпературный пиролиз. Пиролиз при температуре до 900°C считается низкотемпературным, при проведении такого процесса получают продукты с низкой массовой

долей газов. При высокотемпературном пиролизе основным продуктом становятся газы [24-27]. Состав продуктов пиролиза весьма многообразен и может варьироваться в широких пределах. Существенное влияние на выход отдельных фракций оказывает вид сырья и условия, при которых проводился пиролиз (табл. 4).

Таблица 4 - Выход продуктов пиролиза из различного углеводородного сырья по данным работы [28].

Продукты	Газовое сырье		Жидкое сырье	
	Этан	н-бутан	Бензин ( $T_{\text{кип}}=40-165^{\circ}\text{C}$ )	Легкий газойль ( $T_{\text{кип}}=200-360^{\circ}\text{C}$ )
Этилен	48,0	31,6	31,3	26,0
Пропилен	2,1	17,8	12,1	9,0
C <sub>4</sub> -фракция	1,1	4,1	7,0	6,2
C <sub>5</sub> -фракция	0,7	1,3	9,0	8,0
C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> -фракция	-	-	13,0	12,6
Тяжелая смола	-	-	6,0	19,0

Основными продуктами процесса пиролиза углеводородов являются этилен и пропилен, однако побочные продукты с более высокой температурой кипения - фракции углеводородов C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6-8</sub> также содержат значительные количества ценных соединений.

#### 1.4 Состав C<sub>5</sub>-фракций, образующихся в процессе пиролиза углеводородов

Одним из побочных продуктов пиролиза является пиролизная C<sub>5</sub>-фракция, содержащая значительное количество диеновых и олефиновых мономеров. Выход и состав пиролизной C<sub>5</sub>-фракции в первую очередь зависит от состава сырья, подаваемого на стадию пиролиза (табл. 4), а также от параметров проведения процесса. Типичный состав пиролизных C<sub>5</sub>-

фракций представлен в табл. 5. С увеличением температур кипения исходных углеводородов, подаваемых на стадию пиролиза, содержание C<sub>5</sub>-фракции в продуктах пиролиза увеличивается (табл. 4).

Таблица 5 - Состав пиролизных C<sub>5</sub>-фракций по данным патентов [29, 30].

Компоненты фракции	Содержание, мас. %
Цис- и транс- изомеры 1,3-пентадиена	9-17
Изопрен	9-17
Циклопентадиен	2-14
1,4-пентадиен	2-4
2-метил-2-бутен	3-8
2-метил-1-бутен	3-8
3-метил-1-бутен	1-3
Сумма 1- и 2-пентенов	4-9
Циклопентен	2-4
Насыщенные C <sub>5</sub> углеводороды	остальное

Как видно из данных таблицы 5, пиролизная фракция состоит из олефиновых, диеновых и насыщенных соединений. Одним из методов использования C<sub>5</sub>-фракции является извлечение отдельных ценных углеводородов. Например, авторы [31] полагают, что выделение изопрена из C<sub>5</sub>-фракции пиролиза более выгодно, чем его синтез. Обычная ректификация C<sub>5</sub>-фракции является энергозатратным процессом, поэтому в работе предлагается извлекать изопрен из фракции методом экстрактивной ректификации, основанной на изменении относительной летучести компонентов при добавлении разделяющего агента. В качестве такого агента в работе используется ДМФА.

Другим методом использования C<sub>5</sub>-фракции является получение методом изомеризации высокооктановых бензинов с улучшенными

экологическими свойствами [32]. Процесс проводят при температуре 350-400°C и давлении 3-3,5 МПа. В качестве катализаторов применяют палладий или платину, нанесенных на инертную подложку. Метод изомеризации пиролизной C<sub>5</sub>-фракции позволяет получать высокооктановые компоненты бензина с широким диапазоном детонационной стойкости.

В промышленности основным способом использования пиролизной C<sub>5</sub>-фракции является получение алифатических углеводородных смол [3-6, 28]. Рассмотрим этот метод более подробно.

### 1.5 Получение алифатических углеводородных смол из пиролизной C<sub>5</sub>-фракции

#### 1.5.1 Технологическая схема получения алифатических смол

Промышленное получение алифатических углеводородных смол впервые было описано в середине XX века в патенте фирмы «Esso Research and Engineering Company» [30].

На рис. 4 представлена принципиальная технологическая схема комплекса переработки C<sub>5</sub>-фракции с получением алифатической углеводородной смолы. Из емкости хранения (1) пиролизная C<sub>5</sub>-фракция поступает в термодозреватель (2), где при повышенной температуре происходит димеризация циклопентадиена. Затем реакционная смесь из термодозревателя поступает в ректификационную колонну (3) для отделения дициклопентадиена из нижней части колонны. С верха колонны (3) очищенная от циклопентадиена смесь углеводородов поступает в реактор полимеризации (6). При необходимости часть или вся смесь может быть направлена в сепаратор (5), в котором происходит отделение изопрена, после чего смесь также поступает в реактор полимеризации. Катионная полимеризация пиролизной C<sub>5</sub>-фракции протекает в реакторе полимеризации (6) под действием AlCl<sub>3</sub> или комплекса Густавсона (AlCl<sub>3</sub> · 0.5HCl · м-ксилол). Катализатор дезактивируют спиртом, затем реакционная масса в аппарате (7) отмывается водой для удаления остатков катализатора.

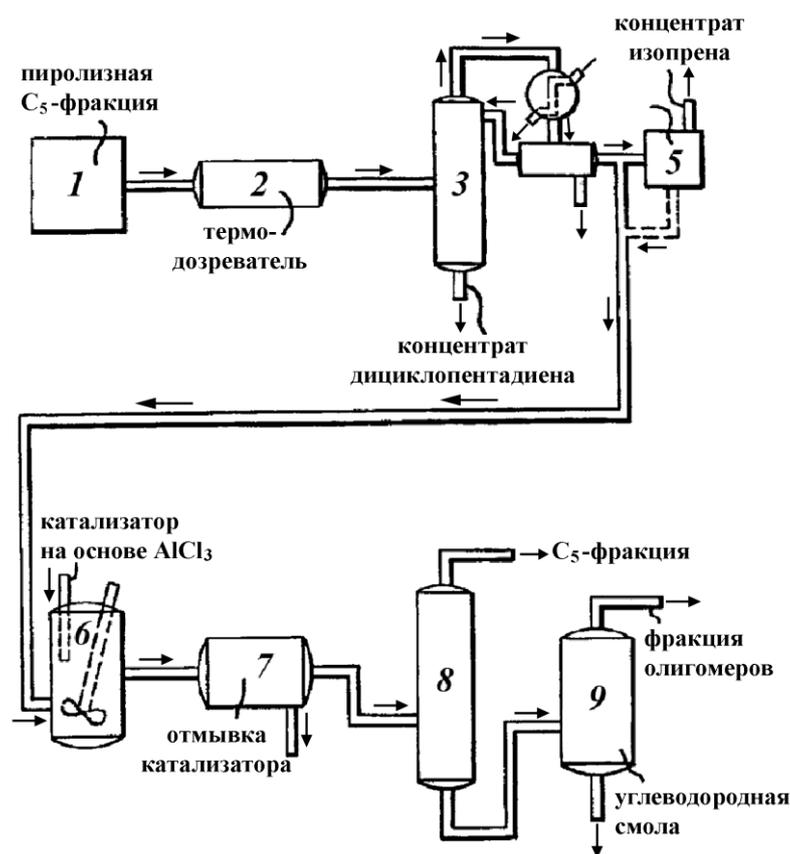


Рисунок 4 - Технологическая схема получения углеводородной смолы из пиролизной  $C_5$ -фракции по данным работы [30].

Полимеризат поступает в колонну (8), в которой при атмосферном давлении отгоняют насыщенные углеводороды  $C_5$ -фракции, затем в сепаратор (9), где с использованием метода перегонки с водяным паром отгоняют фракцию олигомеров, а углеводородную смолу выводят с нижней части сепаратора (9) на упаковку. Рассмотрим процесс получения алифатических смол по отдельным стадиям.

### 1.5.2 Стадия отделения циклопентадиена

Одним из компонентов пиролизной  $C_5$ -фракции является циклопентадиен. По литературным данным при переработке пиролизной фракции данный компонент необходимо удалять, так как при его содержании в сырье более 1 мас.% на стадии полимеризации происходит образование сшитой гель-фракции [33-35].

Выделение циклопентадиена основано на реакции димеризации по механизму Дильса-Альдера. В ходе такой реакции образуется

дициклопентадиен (ДЦПД) (схеме 1). Частичная димеризация циклопентадиена начинает протекать уже при хранении  $C_5$ -фракции [28].

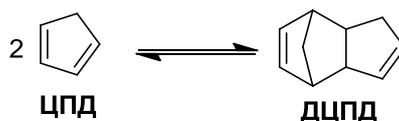


Схема 1 - Димеризация циклопентадиена (ЦПД) в дициклопентадиен (ДЦПД) по реакции Дильса-Альдера [6].

На рисунке 5 представлена зависимость содержания циклопентадиена от длительности хранения его раствора в бензоле (рис. 5 а) и в гексане (рис. 5 б). Данные зависимости показывают, что при длительном хранении концентрация циклопентадиена в исходной фракции уменьшается вследствие протекания процессов димеризации.

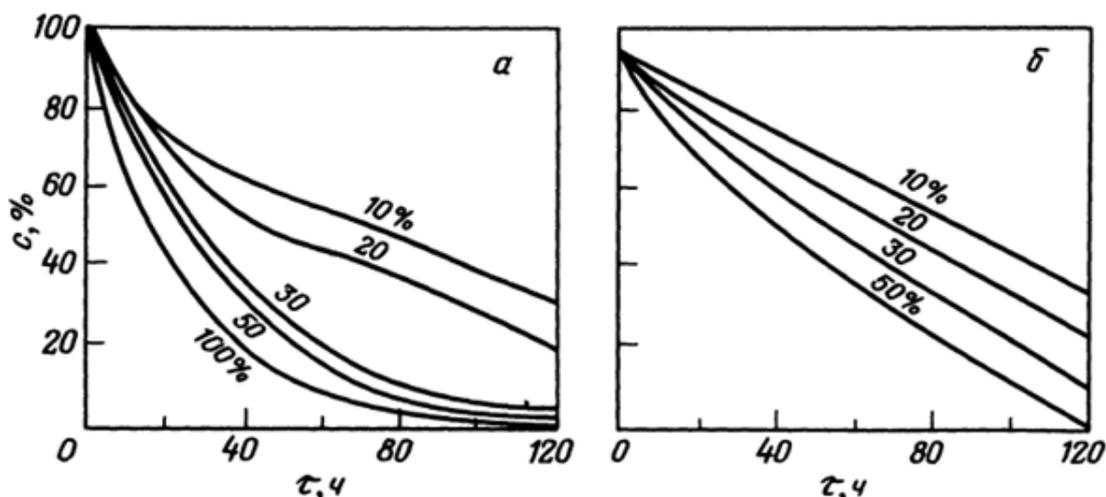


Рисунок 5 - Зависимость содержания циклопентадиена (с, %) от длительности хранения ( $\tau$ , ч) его раствора в бензоле (а) и в гексане (б) по данным работы [28]. Цифры у кривых соответствуют исходной концентрации циклопентадиена в бензоле (а) и гексане (б).

На рис. 6 приведена принципиальная схема выделения циклопентадиена из пиролизной  $C_5$ -фракции, используемая при подготовке сырья для синтеза алифатических углеводородных смол [35]. Пиролизную  $C_5$ -фракцию (I) подогревают в термодозревателе (1) и направляют в реактор (2), в котором происходит селективная димеризация циклопентадиена. Полученный дициклопентадиен из куба реактора (2) направляют в колонну

(3). В колонне (3) при более высоких температурах дициклопентадиен мономеризуют, циклопентадиен (III) выводят из верхней части колонны (3), а из куба колонны (3) выводятся смолы (IV).

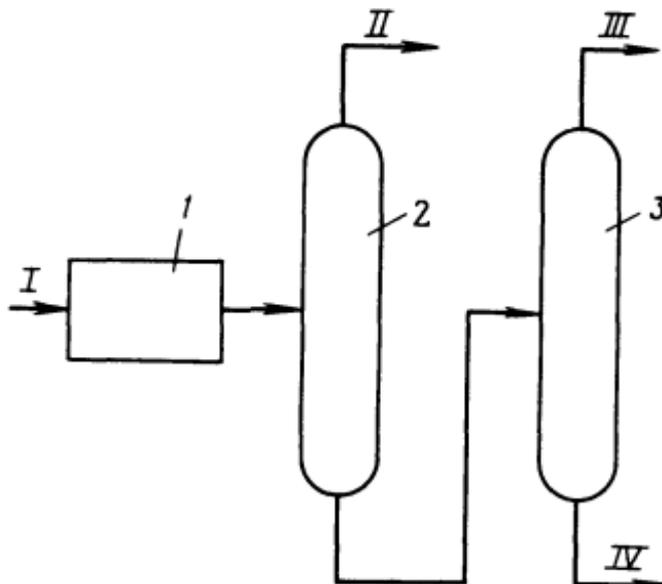


Рисунок 6 - Схема выделения циклопентадиена из пиролизной  $C_5$ -фракции по данным работы [35].

В работе [34] подробно описан процесс димеризации циклопентадиена при повышенной температуре. На рисунке 7 представлена схема процесса димеризации циклопентадиена.

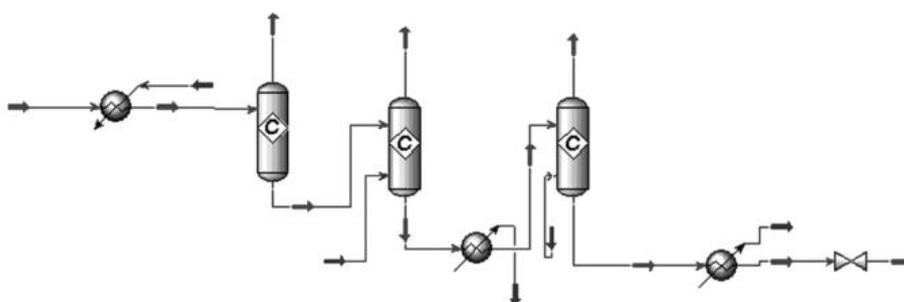


Рисунок 7 - Схема процесса димеризации циклопентадиена по данным работы [34].

$C_5$ -фракция нагревается до  $120^{\circ}C$  и подается в первый реактор. Время пребывания сырья в реакторе составляет пять минут, при этом реакционная

масса нагревается до 180°C. Во втором реакторе время пребывания увеличивается и составляет уже двадцать минут, реакционная смесь продолжает нагреваться, что приводит к увеличению скорости димеризация циклопентадиена. В третьем реакторе температура реакционной массы снижается до 135°C и остается постоянной до завершения процесса, время пребывания сырья в реакторе составляет сорок минут. Такие комбинации температур и времен пребывания сырья в реакторах способствуют эффективному удалению циклопентадиена из пиролизной C<sub>5</sub>-фракции.

Кроме термического метода удаления циклопентадиена существуют и химические, основанные на связывании ЦПД при помощи реагентов. Из методов реагентного связывания наиболее доступным и реализуемым является диеновый синтез. В работе [36] описан метод связывания циклопентадиена по реакции Дильса-Альдера с использованием малеинового ангидрида. Однако данная методика на практике не может быть использована для очистки пиролизной C<sub>5</sub>-фракции от циклопентадиена, так как в реакцию с малеиновым ангидридом вступают и другие компоненты пиролизной C<sub>5</sub>-фракции, такие как 1,3-пентадиен и изопрен.

Таким образом, оптимальным методом удаления циклопентадиена из пиролизной C<sub>5</sub>-фракции является термическая димеризация с последующим удалением дициклопентадиена методом ректификации.

### 1.5.3 Стадия катионной полимеризации пиролизной C<sub>5</sub>-фракции

В работе [34] представлена схема процесса катионной полимеризации пиролизной C<sub>5</sub>-фракции (рис. 8). Процесс полимеризации ведут в интервале температур от 50°C до 100°C в присутствии катализатора. Процесс последовательно протекает в трех адиабатических реакторах с промежуточными теплообменниками (рис. 8). Поскольку полимеризация является экзотермическим процессом, и температура в каждом реакторе увеличивается до 100°C, то реакционную массу перед поступлением в следующий реактор охлаждают до 50 °C.

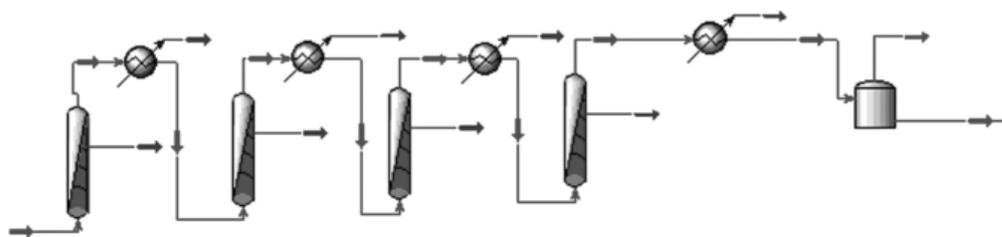


Рисунок 8 - Схема процесса катионной полимеризации пиролизной C<sub>5</sub>-фракции по данным работы [34].

Для увеличения степени конверсии исходного сырья катализатор добавляют в каждый реактор отдельно. После процесса полимеризации полученная углеводородная смола поступает в емкость хранения.

Авторы работы [6] описали другую схему процесса катионной полимеризации пиролизной C<sub>5</sub>-фракции (рис. 9).

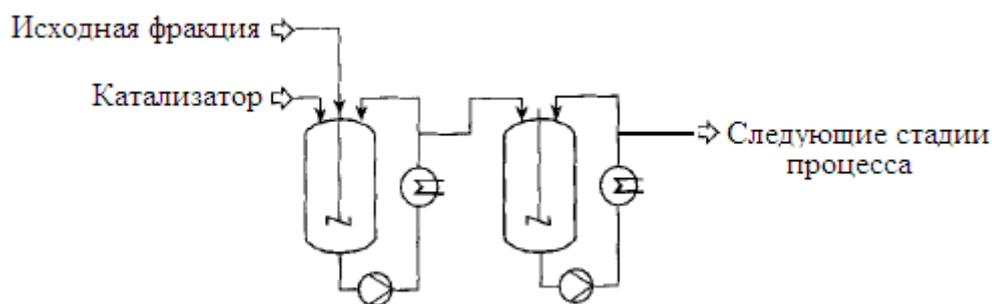


Рисунок 9 - Схема процесса катионной полимеризации пиролизной C<sub>5</sub>-фракции по данным работы [6].

Для увеличения выхода целевого продукта процесс полимеризации проводится в две стадии. На первой стадии C<sub>5</sub>-фракция и катализатор подаются в первый реактор, где происходит полимеризация при постоянной циркуляции реакционной массы через теплообменник. Затем реакционная масса подается во второй реактор на вторую стадию полимеризации. Процесс проводят при температуре 45°C. Общее время процесса составляет 4 часа. Затем реакционная масса подается на стадию дегазации. Благодаря такому двухстадийному процессу увеличивается глубина переработки пиролизной фракции, а, значит и выход углеводородных смол.

В ряде патентов используется аналогичная по аппаратурному оформлению технология процесса катионной полимеризации пиролизной

C<sub>5</sub>-фракции, однако, отличающаяся используемой в процессе каталитической системой.

Первоначально в процессе полимеризации пиролизной C<sub>5</sub>-фракции в качестве катализатора использовали разбавленную H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [38]. Достоинство этого метода состоит в том, что катализатором процесса является жидкость (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), с хранением и дозированием которой не возникает особых проблем. Но выход целевого продукта составляет всего 30-40%, к тому же, использование серной кислоты в качестве катализатора требует применения коррозионностойких материалов.

Использование кислот Льюиса в качестве катализаторов позволило устранить недостатки предыдущего метода. Были разработаны различные жидкие комплексы кислот Льюиса с галогенсодержащими соединениями, карбоновыми кислотами, алифатическими эфирами. Авторы работы [39] представили способ получения алифатических смол, в котором в качестве каталитической системы предложено использовать комплексы галогенида алюминия со спиртом или эфиром. Авторы утверждают, что можно использовать любой галогенид алюминия, но чаще применяют трихлорид алюминия. В качестве спиртовой составляющей предлагается использовать, например, нонанол, изодеканол, в качестве эфирной - диамиловый эфир. В результате полимеризации пиролизной C<sub>5</sub>-фракции под действием такой каталитической системы сокращается выход нерастворимой фракции, что является преимуществом данного метода.

В работе [40] предложен метод полимеризации пиролизной C<sub>5</sub>-фракции, в котором в качестве катализатора используется трихлорид алюминия в комплексе с хлористым водородом. Полученные смолы имеют отличные эксплуатационные характеристики.

Авторы работы [41] описывают способ получения нефтеполимерных смол из пиролизной C<sub>5</sub>-фракции, обогащенной цис-пипериленом. В качестве катализатора использовали трихлорид алюминия. С помощью данного метода были синтезированы алифатические смолы с улучшенными физико-

химическими характеристиками.

Для регулирования температур размягчения углеводородных смол авторами патента [42] было предложено добавлять к пиролизной C<sub>5</sub>-фракции до 30% пиролизной C<sub>4</sub>-фракции.

В патентах [43,44] в качестве катализатора предлагается использовать трихлорид алюминия, но авторы отмечают, что также возможно применение галогенидов железа, бора, сурьмы и титана. Трихлорид алюминия вводили в реакцию полимеризации в комплексе с безводным хлористым водородом. Авторами патентов было обнаружено, что при полимеризации пиролизной C<sub>5</sub>-фракции в присутствии комплекса AlCl<sub>3</sub> с безводным хлористым водородом выход низкомолекулярных углеводородных смол заметно увеличивается, а их характеристики улучшаются.

Авторы патента [45] предлагают синтезировать низкомолекулярные углеводородные смолы с применением комплекса AlCl<sub>3</sub> и дифенилового эфира. Целью изобретения является увеличение ненасыщенности синтезируемых смол, улучшение их совместимости с растительными маслами, а также упрощение технологии процесса. Получаемые смолы обладают повышенной адгезией к различным материалам.

В патенте [46] в качестве каталитической системы применяется алюминиевая пудра и отходы производства микросферического катализатора полимеризации пропилена (трихлористого титана) в весовом соотношении - 0.2:1.0. Отходы производства катализатора содержат: TiCl<sub>4</sub> (15%), AlCl<sub>3</sub> (10%), диизоамиловый эфир (21%), гептан (54%). Использование предлагаемой каталитической системы позволяет устранить трудности работы с хлористым алюминием, избежать использования дорогостоящих, алюминийорганических катализаторов, снизить себестоимость смолы за счет использования отходов производства.

В работе [47] сравнивается каталитическая активность AlCl<sub>3</sub> и VF<sub>3</sub> в процессах полимеризации пиролизной C<sub>5</sub>-фракции. В присутствии трихлорида алюминия образуются смолы с более высокой молекулярной

массой, чем в присутствии комплексов трифторида бора.  $\text{AlCl}_3$  может вызвать циклизацию полученных полимерных цепей, что приводит к уменьшению ненасыщенности, а также к высокой температуре размягчения. Авторы [48] предлагают в качестве иницирующих систем комплексы трифторида бора с водой. В качестве растворителя в данном исследовании был использован толуол. В ходе реакции протекала стадия передачи цепи на растворитель, в результате которой были синтезированы низкомолекулярные углеводородные смолы с низкой температурой размягчения.

В современных работах актуальной является тема использования хлоридов титана для полимеризации жидких продуктов пиролиза, в том числе и  $\text{C}_5$ -фракции.  $\text{TiCl}_4$  является доступным реагентом, а его применение в синтезе низкомолекулярных углеводородных смол может иметь промышленное значение. Авторы работы [49] сравнивали каталитические системы на основе  $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  и  $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ . В результате были получены углеводородные смолы с разным набором характеристик. При оценке каталитической активности рассматриваемых каталитических систем было установлено, что система  $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$  наименее активна, а активности двух оставшихся примерно одинаковы. Но сравнивая все данные, был сделан вывод, что наиболее приемлемой является каталитическая система  $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

Автором работы [50] был предложен процесс получения низкомолекулярной углеводородной смолы полимеризацией пиролизной  $\text{C}_5$ -фракции под действием каталитической системы  $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ . Для обеспечения высоких прочностных характеристик полученных нефтеполимерных смол их модифицировали путем введения функциональных групп, способных увеличивать скорость отверждения покрытия. Одним из методов модификации является окисление углеводородных смол пероксидом водорода. Модифицированная смола имеет более высокие значения адгезии и эластичности.

#### 1.5.4. Стадия выделения алифатической смолы

Важной стадией процесса переработки пиролизной  $C_5$ -фракции является дезактивация каталитической системы и отмывка полученного полимеризата от остатков катализатора. После окончания процесса полимеризации дальнейший контакт катализатора с реакционной массой является нежелательным процессом [28], поэтому необходимо проведение дезактивации катализатора и отмывки.

В патентах [29,30,37] предложено реакционную массу после стадии полимеризации обрабатывать 8-10-кратным количеством этанола или изопропанола, при этом катализатор растворяется в спирте и отделяется от полученного полимера. Остатки катализатора удаляют отмывкой горячей водой. После каждой отмывки полимеризат отстаивают от воды до полного расслоения.

В работе [6] реакционная масса после процесса полимеризации поступает на стадию дезактивации каталитической системы, где в качестве нейтрализующего агента используется газообразный аммиак, после чего происходит многоступенчатая отмывка водой (рис. 10).

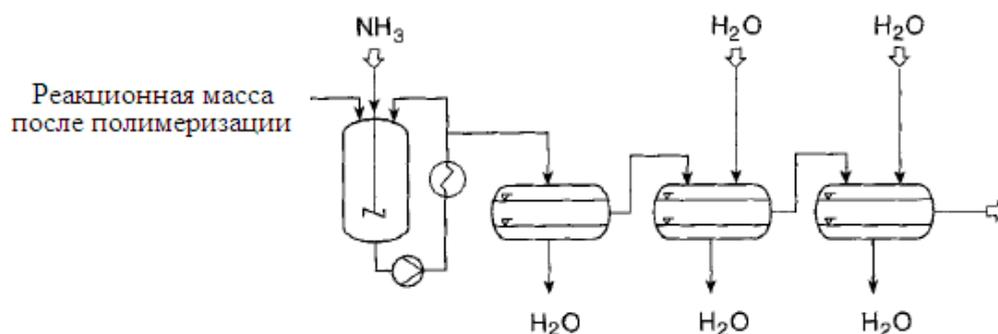


Рисунок 10 - Стадия дезактивации каталитической системы с последующей отмывкой реакционной массы водой по данным работы [6].  
Заключительной стадией процесса переработки пиролизной  $C_5$ -фракции методом катионной полимеризации является стадия дегазации. Реакционная масса из реактора полимеризации поступает в ректификационную колонну, где при атмосферном давлении отгоняют фракции непрореагировавших мономеров и насыщенных углеводородов. В некоторых работах предлагается

подавать в колонну инертный газ, например, азот [28]. На второй ступени дегазации отгоняется фракция олигомеров (димеры и тримеры циклопентадиена, изопрена и 1,3-пентадиена) методом водной дегазации путем подачи перегретого пара в расплав смолы.

### 1.6 Заключение

Таким образом, процесс производства алифатических смол из пиролизной фракции является технологически сложным и энергоемким, что обуславливает высокую относительную стоимость продукта. В настоящее время такая схема переработки пиролизной  $C_5$ -фракции не реализована ни на одном из нефтеперерабатывающих предприятий, использующих процесс пиролиза углеводородов. На ряде предприятий эта фракция возвращается на стадию пиролиза. Это приводит к отложению кокса и сажи в реакционной зоне и закалочных аппаратах, что связано с полимеризацией ненасыщенных углеводородов, преимущественно диенов, при высоких температурах процесса пиролиза. В этой связи актуальной задачей является разработка простых технологических методов существенного сокращения содержания ненасыщенных углеводородов в пиролизной  $C_5$ -фракции, возвращаемой на стадию пиролиза. Для этого в настоящей работе использовался метод катионной полимеризации пиролизной  $C_5$ -фракции без предварительного отделения циклопентадиена.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

### 2.1 Определение состава исходной пиролизной C<sub>5</sub>-фракции

На первом этапе работы исследовали состав углеводородов исходной пиролизной C<sub>5</sub>-фракции (ПФ) производства ООО «Газпром нефтехим Салават». Результаты анализа представлены в табл. 6.

Таблица 6 – Содержание компонентов в исходной ПФ производства ООО «Газпром нефтехим Салават».

Углеводороды	C <sub>0</sub> , мас. %
<b>1. <u>Диеновые:</u></b>	
1.1 изопрен	23.9
1.2 циклопентадиен	12.2
1.3 транс-1,3-пентадиен	7.1
1.4 цис-1,3-пентадиен	3.8
1.5 1,4-пентадиен	2.8
1.6 дициклопентадиен	1.1
1.7 другие	0.3
<b>2. <u>Олефиновые:</u></b>	
2.1 2-метилбутен-1	5.5
2.2 пентен-1	4.5
2.3 циклопентен	2.7
2.4 2-метилбутен-2	2.5
2.5 транс-2-пентен	1.9
2.6 цис-2-пентен	1.2
2.7 3-метилбутен-1	0.5
2.8 другие	0.1
<b>3. <u>Алифатические:</u></b>	28.4
<b>4. <u>Ацетиленовые:</u></b>	1.3
<b>5. <u>Кислородсодержащие:</u></b>	0.2
<b>Всего:</b>	100

Для определения состава компонентов исходной фракции использовался современный метод хроматомасс-спектрометрии. Суммарное содержание диеновых углеводородов в исходной пиролизной фракции составляет 51.2 мас. %, олефиновых – 18.9 мас. % и алифатических – 28.4 мас. %. В состав алифатических углеводородов входит 14.4 мас. % н-пентана, 12.4 мас. % изопентана, 0.4 мас. % циклопентана и 1.2 мас. % других алифатических соединений. Кроме того, в составе исходной пиролизной C<sub>5</sub>-фракции обнаружены ацетиленовые (бутин-2) и кислородсодержащие (ацетон и 2-метилпропанол-2) углеводороды, а также микропримеси соединений серы (0.037 мас. %) и воды (0.006 мас. %). Было установлено, что суммарное содержание диеновых и олефиновых углеводородов в пиролизной фракции могут изменяться в пределах  $\pm 5$  мас. % при различных режимах работы установки и используемого сырья пиролиза. Следует отметить, что содержание диеновых углеводородов в исследуемых образцах пиролизной фракции выше, чем в исходных пиролизных фракциях, применяемых в зарубежных публикациях [5, 6, 43, 47, 51-54]. Даже в случае полного удаления циклопентадиена из пиролизной C<sub>5</sub>-фракции ООО «Газпром нефтехим Салават» содержание диеновых углеводородов более чем в два раза превышает содержание олефинов (табл. 6). Однако, в публикациях [43, 51, 52] отмечено, что необходимым условием получения полностью растворимых алифатических углеводородных смол в присутствии AlCl<sub>3</sub> является строгое соблюдение массового соотношения диенов к олефинам в исходной мономерной смеси на уровне 0.50 – 0.67. В этой связи использование пиролизных фракций ООО «Газпром нефтехим Салават» для синтеза алифатических углеводородных смол по традиционной технологии [5, 6] требует специальной подготовки мономерной смеси.

2.2 Поиск оптимальных каталитических систем и условий полимеризации пиролизной C<sub>5</sub>-фракции

Полимеризация пиролизной С<sub>5</sub>-фракции проводилась в присутствии каталитических систем на основе AlCl<sub>3</sub>, VOCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> и комплекса Густавсона (табл. 7) [63].

Таблица 7 - Результаты катионной полимеризации пиролизной С<sub>5</sub>-фракции на основе различных Кислот Льюиса (КЛ) при 20°C.

Катализатор	Дозировка КЛ в расчете на ПФ, мас. %	Время, мин	Выход полимера, мас. %	Содер- жание НФ, мас. %	Молекулярные характеристики РФ полимера	
					M <sub>n</sub> ·10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
AlCl <sub>3</sub>	1.0	60.0	20.3	32.5	1.2	2.1
	2.0	60.0	36.7	33.4	1.1	2.1
	2.0	1440.0	54.0	43.5	1.0	1.9
VOCl <sub>3</sub>	1.0	60.0	10.2	5.6	1.2	3.4
	2.0	60.0	18.6	23.4	1.4	2.5
	2.0	1440.0	48.7	36.4	1.3	2.1
BF <sub>3</sub> ·O(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1.0	60.0	9.7	0	1.4	2.8
	2.0	60.0	14.6	0	1.7	4.4
	2.0	1440.0	33.5	3.8	1.5	18.4
КГ	1.0	60.0	22.6	0.5	1.5	31.6
	2.0	0.2	9.3	0	1.5	2.4
	2.0	0.5	20.2	0	1.5	14.9
	2.0	5.0	27.8	0	1.7	46.5
	2.0	60.0	34.3	1.8	1.5	28.4
	2.0	1440.0	52.4	11.4	1.3	9.1

Очевидно, что во всех случаях в качестве инициатора полимеризации ненасыщенных соединений в сочетании с применяемыми кислотами Льюиса выступают вода и кислородсодержащие микропримеси, находящиеся в исходной пиролизной С<sub>5</sub>-фракции.

Как видно из данных табл. 7, полимеризация пиролизной  $C_5$ -фракции в присутствии трихлорида алюминия протекает с высоким выходом, однако образующийся полимер содержит значительное количество нерастворимой фракции (НФ), что делает его непригодным для дальнейшего использования. Схожие результаты по выходу полимера и содержанию нерастворимой фракции были получены при полимеризации пиролизной  $C_5$ -фракции под действием окситрихлорида ванадия (табл. 7).

В ряде публикаций [5, 55-58] в качестве катализатора полимеризации различных ненасыщенных соединений описано применение эфирата трифторида бора. В этой связи, этот катализатор также был испытан для полимеризации пиролизной  $C_5$ -фракции. Несмотря на практически полное отсутствие нерастворимой фракции в синтезированном полимере, данная каталитическая система по активности существенно уступает рассмотренным катализаторам на основе кислот Льюиса (табл. 7).

Как видно из данных табл. 7 при полимеризации пиролизной  $C_5$ -фракции в присутствии комплекса Густавсона, выход полимера практически не уступает системам на основе  $AlCl_3$  и  $VOCl_3$ , в тоже время, содержание нерастворимой фракции в синтезированном продукте значительно ниже. Из изученных каталитических систем это наиболее оптимальные результаты.

Как показано в работах [5, 58-60] формирование нерастворимой фракции в ходе катионной полимеризации сопряженных диенов связано с протеканием реакции передачи растущей цепи на двойную связь макромолекул полидиенов с образованием сначала разветвленных, а затем сшитых структур. Очевидно, что эта реакция протекает и в изучаемом процессе катионной полимеризации пиролизной фракции. Действительно, как видно из рисунка 11, в ходе процесса полимеризации пиролизной  $C_5$ -фракции на хроматограммах появляется высокомолекулярная разветвленная фракция, доля которой возрастает с ростом выхода полимера (рис. 11, хроматограммы 2 и 3). С момента формирования нерастворимой фракции в составе полимера доля высокомолекулярной фракции снижается за счет

сшивки наиболее высокомолекулярных макромолекул (рис. 11, хроматограмма 4). Следовательно, для синтеза полностью растворимых полимеров в каталитическую систему необходимо ввести модификатор, обеспечивающий уменьшение вероятности протекания реакции передачи растущей цепи на двойную связь полимера.

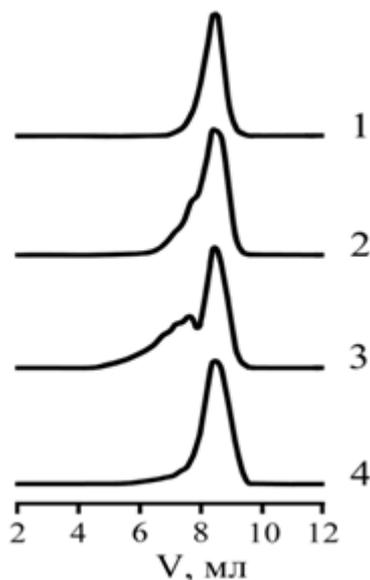


Рисунок 11 - Хроматограммы полимеров, синтезированных в присутствии комплекса Густавсона при выходе полимера 9.3 (1), 20.2 (2), 27.8 (3) и 52.4 (4) мас. %.  $V$  – объем элюента. Условия полимеризации в таблице 7.

С этой целью в состав каталитической системы было введено электронодонорное соединение – диизопропиловый эфир (ДИПЭ). Результаты полимеризации пиролизной  $C_5$ -фракции под действием каталитических систем, модифицированных диизопропиловым эфиром, представлены в табл. 8. При введении в каталитическую систему на основе  $VOCl_3$  диизопропилового эфира в соотношении к кислоте Льюиса, равному 2, содержание нерастворимой фракции в полимере заметно уменьшается, а при соотношении 5 – образуется полностью растворимый полимер (табл. 8). Однако во всех случаях выход полимера существенно уменьшается по сравнению с выходом в присутствии окситрихлорида ванадия без модификатора (табл. 7 ).

При модификации комплекса Густавсона диизопропиловым эфиром

выход полимера за 1 час процесса с ростом соотношения ДИПЭ к  $AlCl_3$  несколько уменьшается (табл. 7 и 8).

Таблица 2.3. Катионная полимеризация пиролизной  $C_5$ -фракции на модифицированных каталитических системах на основе  $VOCl_3$  и комплекса Густавсона. Условия:  $20^\circ C$ ,  $[KЛ] = 2.0$  мас. % от фракции

Катализатор	ДИПЭ/КЛ моль/моль	Время, ч	Выход полимера, мас. %	Содер- жание НФ, мас. %	Молекулярные характеристики РФ	
					$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$
$VOCl_3$	2	1.0	13.6	8.8	3.6	2.6
		24.0	40.9	28.2	2.2	2.0
	5	1.0	6.3	0	1.4	2.0
		24.0	14.5	0	1.7	2.4
КГ	2	1.0	31.5	0	1.2	2.0
		24.0	58.6	1.1	1.1	2.9
	5	1.0	30.9	0	1.3	1.9
		16.0	54.1	0	1.4	2.0
		24.0	57.1	0	1.3	2.1
		24.0	62.2*	0	1.4	2.2

\*Исходная пиролизная фракция отмыта водой и осушена на цеолитах NaX.

За 24 часа процесса максимум выхода наблюдается при мольном соотношении ДИПЭ к  $AlCl_3$ , равном 2, но при данном мольном соотношении происходит образование незначительного количества нерастворимой фракции в полимере (табл 8). Полностью растворимый полимер синтезирован только при соотношении ДИПЭ к  $AlCl_3$ , равному 5 (табл. 2.3) и более. Увеличение соотношения ДИПЭ к  $AlCl_3$  более 5 не целесообразно, так как при этом наблюдается некоторое уменьшение выхода полимера.

Как видно из данных рис. 12 при соотношении ДИПЭ к  $AlCl_3$  в комплексе Густавсона, равном 5, полимеры имеют мономодальное распределение с полидисперсностью на уровне двух независимо от

конверсии мономера (табл. 8).

В работе [3] указано, что при производстве алифатических углеводородных смол углеводородная смесь, поступающая на стадию полимеризации, предварительно отмывается водой и высушивается на адсорбентах.

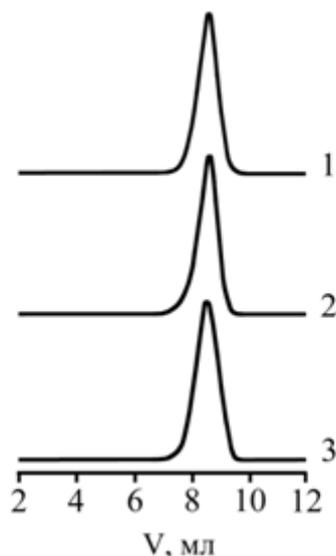


Рисунок 12 - Хроматограммы полимеров, синтезированных в присутствии модифицированного ДИПЭ комплекса Густавсона. Выход полимера 30.9 (1), 54.1 (2) и 57.1 (3) мас. %. Условия полимеризации в табл.

8.

Аналогичный метод подготовки пиролизной фракции был использован в одном из экспериментов по полимеризации пиролизной C<sub>5</sub>-фракции на комплексе Густавсона. Выход полимера при полимеризации такой фракции увеличился всего на 5 мас. % (табл. 8). В этой связи дополнительная очистка пиролизной C<sub>5</sub>-фракции таким технологически сложным способом не целесообразна.

Более подробное рассмотрение конверсионных зависимостей показывает, что процесс полимеризации пиролизной C<sub>5</sub>-фракции имеет ярко-выраженный нестационарный характер (рис. 13). Наиболее высокая скорость полимеризации наблюдается на начальной стадии реакции, а с ростом выхода полимера скорость процесса значительно уменьшается. Такой вид

конверсионных зависимостей характерен для процессов катионной полимеризации ненасыщенных соединений под действием каталитических систем, состоящих из кислот Льюиса и протонодонорных инициаторов [5, 14, 61].

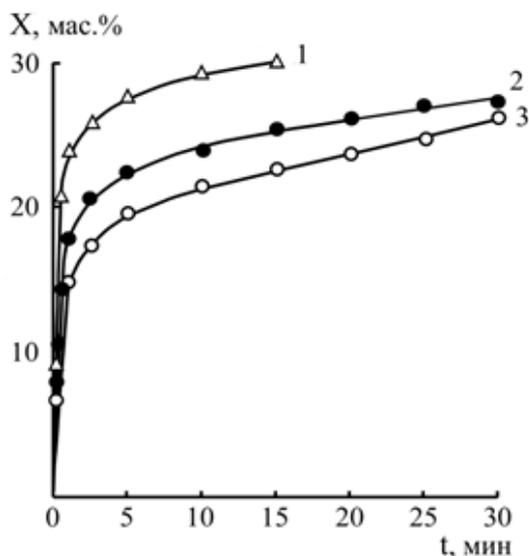


Рисунок 13 - Зависимость выхода полимера (X) от продолжительности процесса (t) при мольном соотношении ДИПЭ к  $AlCl_3$  в комплексе Густавсона, равном 0 (1), 2.0 (2) и 5.0 (3). Условия полимеризация в табл. 7 и 8.

На начальном этапе процесса наиболее высокая скорость наблюдается при отсутствии модификатора в комплексе Густавсона (рис. 13, зависимость 1). С ростом соотношения ДИПЭ к  $AlCl_3$  начальная скорость полимеризации несколько уменьшается (рис. 13, зависимости 2 и 3), однако выход полимера, синтезированного на модифицированном катализаторе, за 24 часа заметно выше, чем при отсутствии ДИПЭ (табл. 7 и 8).

Таким образом, мольное соотношение ДИПЭ к  $AlCl_3$  в комплексе Густавсона, равное 5, является оптимальным для проведения полимеризации пиролизной  $C_5$ -фракции, как с точки зрения выхода полимера, так и его молекулярных характеристик.

### 2.3 Оценка реакционной способности ненасыщенных углеводородов пиролизной C<sub>5</sub>-фракции в процессе катионной полимеризации

В табл. 9 приведены значения концентраций компонентов в пиролизной C<sub>5</sub>-фракции после проведения процесса полимеризации, на основании которых рассмотрены конверсии ненасыщенных компонентов фракции при продолжительности процесса 1 час и 16 часов (выходы полимеров указаны в табл. 8). Как видно из данных табл. 9, содержание углеводородов во фракциях после проведения процесса полимеризации значительно отличается от состава исходной фракции. Суммарное содержание диеновых углеводородов за 1 час процесса уменьшается с 51.2 до 32.8 мас. %, а за 16 часов составляет всего 9.9 мас. %. Суммарное содержание олефиновых углеводородов существенно не изменяется, однако это не означает, что эти компоненты не вступают в реакцию полимеризации. Об этом свидетельствует приведенные в табл. 9 относительно высокие значения конверсий ряда олефиновых углеводородов в изучаемом процессе полимеризации. Относительная постоянная доля олефиновых соединений во фракциях после проведения процесса полимеризации обусловлена значительным исчерпанием диеновых углеводородов из пиролизной фракции (табл. 9). Сравнительный анализ значений конверсии компонентов пиролизной C<sub>5</sub>-фракции позволяет сделать вывод, что реакционная способность сопряженных диеновых углеводородов значительно выше, чем олефиновых. По снижению реакционной способности диеновые углеводороды можно расположить в следующий ряд:

циклопентадиен > изопрен ≥ транс-1,3-пентадиен > цис-1,3-пентадиен > 1,4-пентадиен.

Из олефиновых углеводородов пиролизной C<sub>5</sub>-фракции наиболее активны в реакции 2-метилбутен-1, 2-метилбутен-2 и циклопентен, а активность остальных соединений находится на более низком уровне (табл. 9).

Таблица 9 - Содержание компонентов в пиролизной C<sub>5</sub>-фракции после проведения полимеризации (С) в присутствии комплекса Густавсона при различной продолжительности (t) процесса. К – конверсия ненасыщенных углеводородов в полимере. Условия: 20°C, ДИПЭ/AlCl<sub>3</sub> = 5, [КЛ] = 2.0 мас. % в расчете на пиролизную C<sub>5</sub>-фракцию.

Углеводороды	t = 1 час		t = 16 часов	
	С, мас.%	К, %	С, мас.%	К, %
<u>1. Диеновые:</u>				
1.1 изопрен	15.8	56.0	2.8	95.0
1.2 циклопентадиен	4.3	76.5	0.1	99.6
1.3 транс-1,3-пентадиен	5.4	49.3	0.8	95.2
1.4 цис-1,3-пентадиен	3.3	42.2	0.9	89.8
1.5 1,4-пентадиен	3.9	8.9	5.2	20.3
1.6 дициклопентадиен	-	-	-	-
1.7 другие	0.2	52.1	0.1	85.7
<u>2. Олефиновые:</u>				
2.1 2-метилбутен-1	5.6	32.8	0.8	93.8
2.2 пентен-1	6.4	6.4	9.7	7.5
2.3 циклопентен	3.4	16.1	3.3	47.6
2.4 2-метилбутен-2	2.8	25.4	2.3	60.5
2.5 транс-2-пентен	2.6	8.7	3.2	27.7
2.6 цис-2-пентен	1.8	5.3	2.3	17.8
2.7 3-метилбутен-1	0.6	4.5	1.1	6.6
2.8 другие	0.1	10.1	0.2	14.2
<u>3. Алифатические:</u>	42.4	-	66.2	-
<u>4. Ацетиленовые:</u>	1.4	26.2	1.0	67
<u>5. Кислородсодержащие:</u>	0	-	0	-
Всего:	100		100	

Реакционная способность 2-бутина находится на достаточно высоком уровне (табл. 9). Кислородсодержащие углеводороды (ацетон и 2-метилпропанол-2) во фракциях после проведения процесса полимеризации пиролизной C<sub>5</sub>-фракции не обнаружены.

Следует отметить, что после отгонки фракции непрореагировавших углеводородов из реакционной смеси полученный полимер дополнительно сушился под вакуумом. Потери веса полимера после вакуумной сушки составляли, как правило, 2.5-3.0 мас. % от веса исходной пиролизной C<sub>5</sub>-фракции. Наиболее вероятно, что отогнанная фракция при сушке полимера под вакуумом (фракция «тяжелых» углеводородов) представляет собой смесь димеров и тримеров диеновых и олефиновых углеводородов. Так как дициклопентадиен не был обнаружен в составе пиролизной фракции, отогнанной из реакционной смеси после реакции полимеризации (табл. 9), то, по-видимому, этот углеводород также входит в состав фракции «тяжелых» углеводородов.

Как видно из данных табл. 9, проведение процесса полимеризации в течение 16 часов под действием модифицированных катализаторов на основе комплексов Густавсона обеспечивает снижение соотношения ненасыщенных компонентов к алифатическим углеводородам в пиролизной C<sub>5</sub>-фракции с 2.5 до 0.5. При этом предлагаемый метод позволяет значительно уменьшить в пиролизной фракции содержание нежелательных диеновых углеводородов.

#### 2.4 Области применения полимеров пиролизной C<sub>5</sub>-фракции

Синтезированные полимеры пиролизной C<sub>5</sub>-фракции представляют собой вязкие жидкости светло-желтого цвета с температурой стеклования на уровне минус 30° С. На рис. 14 представлен <sup>13</sup>C ЯМР-спектр полимера пиролизной C<sub>5</sub>-фракции. На спектре присутствует большой набор сигналов, соответствующих атомам углерода в мономерных звеньях различной структуры, входящих в цепь полимера. На основе представленного спектра

можно оценить содержание олефиновых связей (ненасыщенность) в синтезированном олигомере. Теоретическая ненасыщенность полимера рассчитана на основе данных табл. 9 по конверсии диенов и олефинов в полимер и составляет 84 мол.%. Экспериментально найденная ненасыщенность полимера рассчитана по методике работы [62] путем сравнения суммарной интенсивности сигналов в олефиновой и алифатических областях  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектра и составляет 78 мол. %.

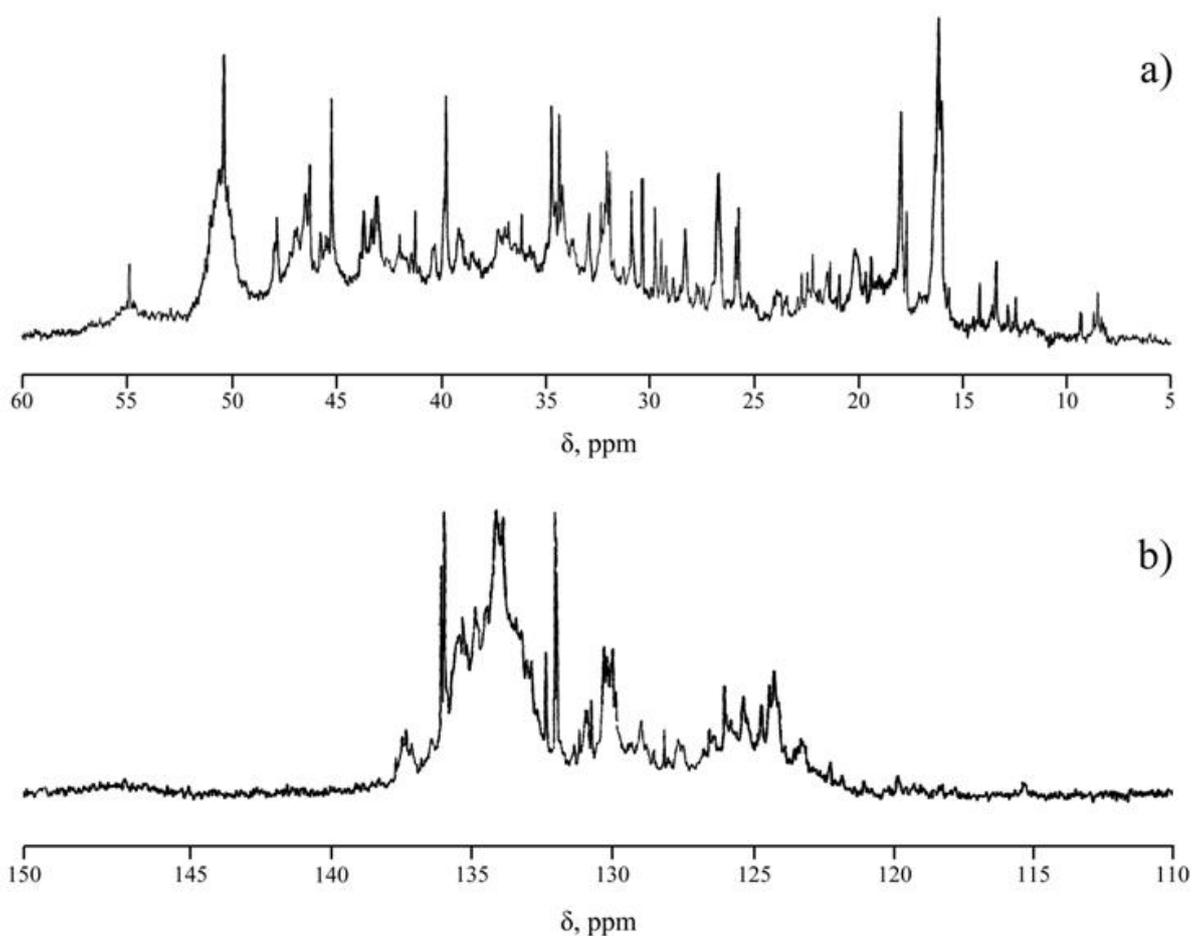


Рисунок 14 - Алифатическая (а) и олефиновая (б) области  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр полимера, синтезированного из пиролизной  $\text{C}_5$ -фракции под действием комплекса Густавсона, модифицированного ДИПЭ. Условия синтеза:  $20^\circ\text{C}$ ,  $[\text{AlCl}_3] = 2.0 \text{ мас. \%}$  от ПФ, ДИПЭ/  $\text{AlCl}_3 = 5$ , выход 54.1%.

Более низкое значение ненасыщенности полимера, определенное по данным  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектра, можно объяснить протеканием в ходе полимеризации

пиролизной C<sub>5</sub>-фракции побочной реакции передачи растущей цепи на двойную связь полимера [59-61]. Но роль этого процесса, по-видимому, не существенна, так как изменений молекулярно-массового распределения в ходе полимеризации практически не наблюдается (табл. 7). Относительно низкая температура стеклования наиболее вероятно связана с высокой ненасыщенностью синтезированных полимеров. Известно, что ненасыщенность алифатических углеводородных смол, имеющих температуру размягчения на уровне 90-100°C, находится на уровне 30-40 мол. % [53].

Высокая ненасыщенность полимеров пиролизной C<sub>5</sub>-фракции позволяет рекомендовать их для использования в лакокрасочных композициях в качестве пленкообразующих соединений. Действительно, время высыхания 70% раствора полимера пиролизной C<sub>5</sub>-фракции в уайт-спирите в присутствии 5% сиккатива ЖК-1 составляет 16 часов (табл. 10). Этот показатель соответствует требованиям ТУ 38.103542-89, предъявляемым для синтетических пленкообразующих соединений, например, олигопипериленового каучука марки СКОП.

Таблица 10 - Пленкообразующие свойства синтезированного полимера пиролизной C<sub>5</sub>-фракции

Пленко-образующие	Содержание сиккатива ЖК-1, мас. %	Время высыхания до степени 3, ч	Свойства пленок-покрытий		
			Прочность при изгибе, мм	Твердость по М-3, усл. ед.	Адгезия, балл
Полимер ПФ	3	24	5	0.20	1.0
	5	16	10	0.45	1.0
Каучук СКОП	5	24	10	0.40	1.0

Как видно из данных табл. 10, пленки покрытия на основе полимера пиролизной C<sub>5</sub>-фракции по прочности при изгибе, твердости и адгезии не

уступают пленкам, полученным из каучука СКОП, который применяется в лакокрасочной промышленности. Кроме того, высокая ненасыщенность полимеров, синтезированных из пиролизной С<sub>5</sub>-фракции, позволяет рекомендовать эти продукты к использованию в качестве пластификаторов резиновых смесей при производстве резинотехнических изделий.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1 Характеристика исходных веществ

В качестве мономера использовали пиролизную  $C_5$ -фракцию ООО «Газпром нефтехим Салават» без дополнительной очистки. В специальных экспериментах образец пиролизной  $C_5$ -фракции дважды отмывали дистиллированной водой, сушили в течение 12 часов цеолитами марки NaX.

Диизопропиловый эфир марки «Sigma-Aldrich» с содержанием основного компонента больше 99.9 мас.% использовали без дополнительной очистки.

$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$  марки «Fluka» с содержанием основного компонента больше 99.0 мас.% использовали без дополнительной очистки.

$AlCl_3$  марки «Sigma-Aldrich» с содержанием основного компонента больше 99.0 мас.% использовали без дополнительной очистки.

$VOCl_3$  марки «Sigma-Aldrich» с содержанием основного компонента больше 99.8 мас.% использовали без дополнительной очистки.

Дезактиватором процесса катионной полимеризации пиролизной  $C_5$ -фракции служила смесь окиси пропилена с метанолом (соотношение 1:1 по объему). Окись пропилена ( $C_3H_6O$ ) марки «Fluka» с содержанием основного вещества более 99.6 мас.% использовалась без дополнительной очистки.

Метанол ( $CH_3OH$ ) марки «Fluka» с содержанием основного вещества 99.9 мас.% использовался без дополнительной очистки.

Аргон марки «А» производство Оренбургского газораспределительного завода с содержанием следующих компонентов мас.%: аргон – более 99.9, кислород – менее 0.0001, вода – менее 0.001

Силикагель ( $SiO_2$ ) для колоночной хроматографии – марки «Silica gel 60» (Fluka) с размером частиц 0.063-0.2 мм (70-230 меш по ASTM) использовали без дополнительной очистки.

Хлороформ ( $CH_2Cl_2$ ) – марки «х.ч.» с содержанием основного вещества более 99.8 мас.% использовали без дополнительной очистки.

### 3.1.1. Приготовление комплекса Густавсона

Осушенный хлористый водород пропускали через суспензию эквимольных количеств  $\text{AlCl}_3$  в м-ксилоле при постоянном перемешивании до образования вязкого оранжевого раствора с последующей продувкой аргоном. Дозировку комплекса Густавсона для реакции полимеризации образца пиролизной  $\text{C}_5$ -фракции осуществляли в расчете на  $\text{AlCl}_3$ .

### 3.1.2. Приготовление комплексов кислот Льюиса с диизопропиловым эфиром

Комплексы кислот Льюиса с диизопропиловым эфиром получали смешением расчетных количеств диизопропилового эфира с соответствующими кислотами Льюиса при  $20^\circ\text{C}$  в среде хлористого метилена.

## 3.2 Проведение процесса полимеризации образца пиролизной $\text{C}_5$ -фракции

Процесс катионной полимеризации образца пиролизной  $\text{C}_5$ -фракции проводили в атмосфере аргона в предварительно прогретых в вакууме стеклянных ампулах, снабженных магнитной мешалкой и резиновой пробкой, которую зафиксировали специальным зажимом. По истечению заданного времени процесс катионной полимеризации прекращали добавлением в ампулу дезактиватора (смеси окиси пропилена с метанолом (1:1 объем.)). Для стабилизации полимера в реакционную смесь вводили раствор стабилизатора 4010 NA в расчете 0.5 мас.% на полимер. Полимер выделяли выпариванием растворителя и непрореагировавшего мономера из ампул при комнатной температуре и атмосферном давлении, а затем сушили в вакууме при температуре  $50^\circ\text{C}$  до постоянного веса. Конверсии мономеров определялись гравиметрическим методом.

В специальных экспериментах после проведения процесса полимеризации и дезактивации катализатора ампулу присоединяли к

ловушке, помещенной в охлажденную смесь, и проводили отгонку компонентов пиролизной фракции постепенно нагревая содержимое ампулы до 90°C в токе аргона. После отгонки углеводородов полученный полимеризат дополнительно сушили под вакуумом до постоянного веса при температуре 50°C для удаления фракции тяжелых углеводородов. Выход полимера определяли гравиметрическим методом.

3. 3 Определение состава углеводородов в исходной пиролизной C<sub>5</sub>-фракции и во фракции после реакции полимеризации

Состав углеводородов в исходной пиролизной C<sub>5</sub>-фракции и во фракциях после реакции полимеризации определяли методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Clarus 500 ГХ/МС, снабженном кварцевой капиллярной колонкой PerkinElmer Elite, газ носитель – гелий.

3.4 Характеристика полимера

3.4.1 Определение нерастворимой фракции в полученном полимере

Нерастворимую фракцию в полимере отделяли от растворимой фракции центрифугированием раствора полимера в толуоле. Содержание нерастворимой фракции в полимере определяли дополнительной экстракцией толуолом осадка центрифугированием в аппарате Сокслета в течение 24 часов.

3. 4. 2 Определение молекулярных характеристик полученных полимеров

Перед проведением анализов по определению молекулярных характеристик и микроструктуры полученные полимеры очищали от остатков катализатора. Очистка полимеров проводилась методом колоночной хроматографии на силикагеле марки «Silica gel 60», элюент хлороформ. Навеску полимера растворяли в 5 мл хлороформа и переносили на хроматографическую колонку (диаметр 2 см, длина 15-20 см), заполненную силикагелем. Колонку промывали приблизительно 100 мл хлороформа,

собирая 6-8 фракций раствора полимера. Наличие полимера в собранных фракциях определяли методом тонкослойной хроматографии на пластинках с закрепленным слоем силикагеля марки “DC” (Fluka). Проявление осуществляли обрызгиванием 10 мас.% раствора  $H_2SO_4$  в метаноле и последующим нагреванием при температуре  $180^\circ C$  в течении 10 минут. Фракции, содержащие полимер, объединяли, добавляли 0.5-0.7 мас.% (в расчете на полимер) стабилизатора 4010 NA и выпаривали растворитель под вакуумом на роторном испарителе до постоянного веса полимера, затем дополнительно сушили под вакуумом при температуре  $50^\circ C$ .

Молекулярные характеристики полимера ( $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_w/M_n$ ) определяли методом гель-проникающей хроматографии на жидкостном хроматографе «Agilent Technologies 1200 Series», снабженном рефрактометрическим детектором и разделяющей колонной PLgel MIXED-C. Элюент – тетрагидрофуран, скорость элюирования 1 мл/мин, температура  $25^\circ C$ . Калибровка прибора проводилась по полистирольным стандартам фирмы «Waters».

#### 3.4.3 Определение ненасыщенности полимера

$^{13}C$  ЯМР-спектры полимера регистрировали на спектрометре «Bruker AM-500» с рабочей частотой 125 МГц для ядер  $^{13}C$ . Расчет ненасыщенности полимера проводили путем сравнения суммарной интенсивности сигналов в олефиновой и алифатической областях ЯМР-спектра. Образцы готовили в виде 10 мас. % растворов в  $CDCl_3$  в ампулах диаметром 5 мм. Спектры снимали при комнатной температуре с задержкой между импульсами 12с с общим числом накоплений 6000. Эффект Оверхаузера минимизирован регистрацией спектров в режиме «Inverse gate decoupling»

#### 3.4.4 Определение эксплуатационных характеристик полимеров

Время высыхания растворов полимеров пиролизной  $C_5$ -фракции определяли по ТУ 38.103542-89, твердость покрытия – по ГОСТ 5233-87,

прочность пленки при изгибе – по ГОСТ 6806-73, адгезию пленки к поверхности – по ГОСТ 15140-78.

## Заключение

1. В работе изучена катионная полимеризация пиролизной  $C_5$ -фракции под действием различных каталитических систем на основе  $AlCl_3$ ,  $VOCl_3$ ,  $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$  и комплекса Густавсона ( $AlCl_3 \cdot m\text{-ксилол} \cdot 0.5HCl$ ).

2. Впервые показано, что полимеризация пиролизной  $C_5$ -фракции под действием комплекса Густавсона, модифицированного диизопропиловым эфиром, позволяет с высоким выходом синтезировать полностью растворимые полимеры.

3. Впервые проведена оценка реакционной способности компонентов пиролизной  $C_5$ -фракции в реакции катионной полимеризации. Установлено, что реакционная способность диеновых углеводородов уменьшается в следующем ряду:

циклопентадиен > изопрен  $\geq$  транс-1,3-пентадиен > цис-1,3-пентадиен > 1,4-пентадиен.

Из олефиновых углеводородов пиролизной  $C_5$ -фракции наибольшую активность проявляют 2-метилбутен-1, 2-метилбутен-2 и циклопентен.

4. Показано, что проведение процесса катионной олигомеризации позволяет более чем в 5 раз, уменьшить в пиролизной  $C_5$ -фракции содержание наиболее нежелательных диеновых углеводородов, что предположительно обеспечит стабильное проведение процесса пиролиза углеводородов при возврате такой фракции на стадию пиролиза.

5. Установлено, что синтезированные олигомеры характеризуются высокой ненасыщенностью, проявляют свойства пленкообразующих соединений и могут быть рекомендованы к использованию в лакокрасочной промышленности.

## Список используемой литературы

1. Кабанов В.А. Полимеры / В.А. Кабанов. – Москва: Издательство «ХИМИЯ», 1985. – 223 с.
2. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов / Дж. Кеннеди. – М.: Мир, 1978. – 407 с.
3. Matyjaszewski K., Mechanistic Aspects of Cationic Polymerization of Alkenes. Cationic Polymerizations: mechanisms, synthesis, and applications/ K. Matyjaszewski, C. Pugh. - New York: Marcel Dekker, 1996. - 768 p.
4. Kennedy J.P. Carbocationic Polymerization/ J.P. Kennedy, E. Marechal. – N.Y.: John Wiley & Sons, 1982. – 510 p.
5. Розенцвет В.А. Катионная полимеризация сопряженных диенов / В.А. Розенцвет, В.Г. Козлов, Ю.Б. Монаков. – Москва: Издательство Наука, 2011. – 178с.
6. Mildenberg R. Hydrocarbon resins / R. Mildenberg, M. Zander, G. Collin. – John Wiley & Sons. – 1997. – 27-29 с.
7. Монаков Ю.Б. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов / Ю. Б. Монаков, Г.А. Толстикова. - М.: Наука. - 1990. – 211 с.
8. Оудиан Дж. Основы химии полимеров / Дж. Оудиан. - М.: Наука. - 1974. – 614 с.
9. Каргин В. А. Энциклопедия Полимеров / В. А. Каргин, Ред. коллегия: (глав. ред.). – Т.1 А–К. М., Сов. Энци., 1972. – 1224 с.
10. Денисова, Т.Т. Катионная полимеризация пентадиена-1,3 / Т.Т. Денисова, И.А. Лившиц, Е.Р. Герштейн // Высокомолекулярные соединения. – 1974. – Т.16 А, № 4. – С. 880–885.
11. Колбасов, В.Ф. Изучение закономерностей полимеризации изомеров пиперилена под действием катализаторов катионного типа / В.Ф. Колбасов, Д.Ф. Кутепов, В.И. Кульчицкий, Н.Н. Санина // Журн. прикл. химии. – 1984. – № 3. – С. 631–634.
12. Hasegawa, K. Cationic Polymerization of Alkyl-1,3-butadienes / K. Hasegawa, R. Asami, T. Higashimura // Macromolecules. – 1977. – V.10. – P. 592–598.

13. Duchemin, F. Cationic Polymerization of 1,3-Pentadiene Initiated by Aluminium Chloride: Determination of the Various Side Reactions / F. Duchemin, V. Bennevault-Celton, H. Cheradame // *Macromolecules*. – 1998. – V.31. – P. 7627–7635.
14. Розенцвет В. А. Кинетика и Механизм катионной полимеризации 1,3-пентадиена /В. А. Розенцвет, В. Г. Козлов, Н. А. Коровина// *Кинетика и катализ*. – 2015. – Т. 56. - №2. – 146-154 с.
15. Gaylord N.G. Cyclo- and cyclized Diene Polymers. XX. Cyclopolymerization of Isoprene by Fridel-Crafts halides in Nitrobenzenein in the Absence of Cocatalyst / N.G. Gaylord, M. Svestka // *J. Polymer. Sci.: Pt B*. – 1969. – № 7. – P. 55-58.
16. Thomas C.A Polymerization of Diolefins with Olefins. II. Function of Pentene-2 in the Polymerization of Isoprene/ C.A. Thomas, W. H. Carmody // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1933. – V.5 .– 3854–3856с.
17. Ouardad S. Carbocationic Polymerization of Isoprene Using Cumyl Initiators: Progress in Understanding Side Reactions /S. Ouardad, A. Wirotius, S. Kostjuk// *Journal The Royal Society of Chemistry*. – 2015. – V. 6. – 1273-1276с.
18. Розенцвет В. А. Катионная полимеризация изопрена под действием окситрихлорида ванадия / В. А. Розенцвет, В. Г. Козлов, Э.Ф. Зиганшина// *Известия Вузов*. – 2011. – Т. 54. - №2. – 86-90 с.
19. Puskas J. E. Biomimetic Carbocationic Polymerizations III: Investigation of Isoprene Polymerization Initiated by Dimethyl Allyl Bromide / J. E. Puskas [и др.]// *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2009. – Vol. 47. – P. 2172–2180.
20. Rozentsvet V. A. The Structure of Cationic Polyisoprene: Branching versus Cyclization/ V. A. Rozentsvet, V. G. Kozlov, N. A. Korovina, // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2016. – Т. 217. – №. 16. – С. 1860-1867.
21. Ouchi M. Control of regioselectivity and main-chain microstructure in cationic polymerization of cyclopentadiene/ M. Ouchi, M. Kamigaito, M. Sawamoto // *Macromolecules*. – 2001. – Т. 34. – №. 19. – С. 6586-6591.

22. Radchenko A. V.  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -coinitiated cationic polymerization of cyclopentadiene in the presence of water at room temperature / A. V. Radchenko, S. V. Kostjuk, L. V. Gaponik //Polymer bulletin. – 2011. – Т. 67. – №. 8. – С. 1413-1424.
23. Капустин В.М. Технология переработки нефти / В.М. Капустин. – Москва: Издательство «КолосС», 2007. – 334 с.
24. Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза /Я.М. Паушкин. – Москва: Издательство «ХИМИЯ», 1973. – 444 с.
25. Литвинцев И. Ю. Пиролиз - ключевой процесс нефтехимии //Кислород. – 1999. – Т. 125. - 300 с.
26. Гориславец С. П. Пиролиз углеводородного сырья / С. П. Гориславец. – Киев: Издательство «Наукова Думка», 1977. – 250 с.
27. Мухина Т. Н. Пиролиз углеводородного сырья / Т.Н. Мухина. – Москва: Издательство «ХИМИЯ», 1987. – 325с.
28. Думский Ю. В. Нефтеполимерные смолы / Ю.В. Думский. – Москва: Издательство «ХИМИЯ», 1988. – 169с.
29. Lepert A. // Пат. 4078132. США. 1978. // Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
30. Nelson J.F., Leary R.R., Vanes F.W. //Пат. 2734046. США. 1956. // Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
31. Ануфриев А. В. и др. Выделение изопрена из углеводородов фракции  $\text{C}_5$  пиролиза //Вестник Югорского государственного университета. – 2015. – №.2. – 92-94 с.
32. Пономарев А. Я. Экологические аспекты производства моторных топлив методом изомеризации фракций  $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$  //Научный альманах. – 2015. – №. 10-3. – С. 196-199.
33. Gardner D.M. //Пат. 2989573. США. 1961. // Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.

34. Berahman B. Simulation of the C<sub>5</sub> Aliphatic Petroleum Resins Production Process / B. Berahman, B. Dabir, S. Sadeghpour // Petroleum Science and Technology. – 2010. – Т. 28. – №. 12. – 1277-1286 с.
35. Lepert A. // Пат. 2636187. Германия. 1977. // Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
36. Хасанов И. Р. Очистка пентан-изопренциклопентадиеновой фракции от непредельных соединений методом диенового синтеза / И. Р. Хасанов, А. М. Кирюхин, Д. Н. Мунасыпов // Нефтегазовое дело. - 2014. - № 3. – 273 с.
37. Mathews G., Wing W., Silas M. // Пат. 3866690. США. 1976. // Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
38. Потолвский Л. А. Синтетическая смола из продуктов пиролиза нефти / Л. А. Потоловский // Известия АН СССР. – 1938. - №3. – 609-615 с.
39. Milner D. L., Ripley I. S. // Пат. 4076926 США. 1975. // Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
40. Kudo Ken-ichi // Пат. 4008360 США. 1977. // Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
41. Anic Spa // Пат. 2434182 FR. 1980. // Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
42. ICL LTD // Пат. 1408870 GB. 1975. // Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
43. Benitez F. M., English M. F. // Пат. 4419503 США. 1983. // Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
44. Leckie M. A. // Пат. 3951928 США. 1976. // Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
45. Мардыкин В. П., Павлович А. В., Гапоник Л. В. // Пат. 20257764 РФ. 1996. // Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.
46. Бондалетов В. Г., Сухих Г. Л., Кузнецов М. В. // Пат. 2086569 РФ. 1997. // Режим доступа: <http://www.espacenet.com>.

47. Zohuriaan-Mehr M. J. Petroleum resins: an overview / M. J. Zohuriaan-Mehr, H. Omidian // *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*. – 2000. – Т. 40. – №. 1. – 23-49 с.
48. Salari D. Petroleum Resin Preparation by Cationic Polymerization of Pyrolysis Gasoline / D. Salari., A. Jodaei // *Iranian Polymer Journal*. - 2006. – 56-63 с.
- 49 . Бондолетов В.Г. Каталитические способы получения нефтеполимерных смол/ В.Г. Бондолетов // *Известия Томского политехнического университета*. – 2006. – Т. 309. - № 3. – 107-109 с.
50. Прокопьева Т. А. Окисление алифатических нефтеполимерных смол пероксидом водорода / Т.А. Прокопьева // *Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л. П. Кулёва, посвященной 120-летию Томского политехнического университета.*—Томск. – 2016. –. 559-560 с.
51. Osborn R. A., Bullard H. L. // Пат. 4098983 США. 1978. // Режим доступа: [http://www. espacenet.com](http://www.espacenet.com).
52. Lewtas K., Garcia M. L., Clark J. H., Wilson K. // Пат. 6479598 США. 2002. // Режим доступа: <http://www. espacenet.com>.
53. Wang G. Q. Preparation of C<sub>5</sub> petroleum resins using Et<sub>3</sub>NHCl-AlCl<sub>3</sub> as catalyst/ G. Q. Wang, W. X. Zhang , J. C. Lian//*Asian Journal of Chemistry*. – 2013. – Т. 25. – №. 5. – С. 2829.
54. Shorrocks J. K. Use of a Supported Aluminium Chloride Catalyst for the Production of Hydrocarbon Resins/ J. K. Shorrocks, J. H. Clark, K. Wilson // *Organic Process Research & Development*. – 2001. – Т. 5. – №. 3. – P. 249.
55. Cyr D. R. S. // Пат. 3853826 США. 1974. // Режим доступа: <http://www. espacenet.com>.
56. Go T., Yaginuma H., Inoue M.// Пат. 3884712 США. 1975. // Режим доступа: <http://www. espacenet.com>.

57. Priola A. Cationic oligomerization of 3-methyl-1-butene catalyzed by  $\text{BF}_3$ -protonic donor complexes/ A. Priola, G. Gozzelino, F. Ferrero//Polymer Bulletin. – 1985. – Т. 13. – №. 3. – С. 245-251.
58. Rozentsvet V. A. Molecular Heterogeneity of Cationic Polyisoprene/V. A. Rozentsvet [и др.] //International Journal of Polymer Analysis and Characterization. – 2009. – Т. 14. – №. 7. – P. 631.
59. Rozentsvet V. A. A New Insight into the Mechanism of 1, 3-Dienes Cationic Polymerization I: Polymerization of 1, 3-Pentadiene with  $\text{tBuCl/TiCl}_4$  Initiating System: Kinetic and Mechanistic Study/V. A. Rozentsvet [и др.] //Macromolecular Chemistry and Physics. – 2013. – Т. 214. – №. 23. – С. 2694-2704.
60. Rozentsvet V. A. New insight into the polymerization mechanism of 1, 3-dienes cationic polymerization. IV. Mechanism of unsaturation loss in the polymerization of isoprene/ V. A. Rozentsvet [и др.] //Polymer Chemistry. – 2017. – Т. 8. – №. 5. – С. 926-935.
61. Rozentsvet V. A. A New Insight into the Mechanism of 1, 3-Dienes Cationic Polymerization III: Polymerization of 1, 3-Pentadiene with  $\text{CF}_3\text{COOD/TiCl}_4$  Initiating System: Chain-Ends Structure and Kinetics /V. A. Rozentsvet [и др.] //Macromolecular Chemistry and Physics. – 2014. – Т. 215. – №. 12. – P. 1239.
62. Rozentsvet V. A. Comprehensive structural characterization of polyisoprene synthesized via cationic mechanism /V. A. Rozentsvet, N. A. Korovina, O. A. Stotskaya //Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2016. – Т. 54. – №. 15. – P. 2430.
63. Розенцвет В. А. Катионная полимеризация пиролизной  $\text{C}_5$ -фракции ООО «Газпром Нефтехим Салават»/ В.А. Розенцвет, О. А. Стоцкая, Н. А. Саблина, Д. М. Ульянова, А. М. Кирюхин //Наука, технология, производство - 2017: материалы Международной научно-технической конференции, посвященной дню Химика и 40-летию кафедры химико-технологических процессов филиала Уфимского государственного нефтяного технического университета в г. Салавате. — Уфа. – 2017. – 177-178 с.