

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового
Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук



На правах рукописи

Мельчаков Илья Сергеевич

**Разработка процесса получения алифатических
нефтеполимерных смол**

2.6.10 Технология органических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Кандидат химических наук
Занавескин Л.Н.

Москва - 2025

Содержание

Введение.....	6
1. Литературный обзор	12
1.1 Применение нефтеполимерных смол.....	12
1.2 Виды НПС	13
1.3 Рынок НПС.....	13
1.4 Сырье для производства смолы	14
1.5 Свойства нефтеполимерных смол	17
1.6 О структуре алифатической нефтеполимерной смолы	19
1.7 Способы получения нефтеполимерных смол.....	21
1.8 Термическая полимеризация.....	24
1.9 Иницированная полимеризация	25
1.10 Каталитическая полимеризация	28
1.11 Этапы получения алифатической нефтеполимерной смолы.....	32
1.11.1 Подготовка сырья.....	32
1.11.2 Синтез.....	34
1.11.3 Дезактивация катализатора	37
1.11.4 Выделение готового продукта	39
Вывод по литературному обзору	40
2. Методики проведения экспериментов	42
2.1 Сырье для проведения синтезов	42

2.2 Методика проведения опытов по синтезу нефтеполимерной смолы	43
2.2.1 Термическая полимеризация.....	43
2.2.2 Выделение АНПС, полученной методом термической полимеризации	45
2.3 Инициированная полимеризация	45
2.4 Каталитическая полимеризация	47
2.4.1 Приготовление катализатора	47
2.4.2 Проведение экспериментов.....	47
2.4.3 Выделение АНПС, полученной методом каталитической полимеризации	49
2.5 Методика анализа свойств АНПС	50
2.5.1 Цветность смолы	50
2.5.2 Молекулярные массы смолы.....	50
2.5.3 Непредельность смолы	50
2.5.4 Вязкость смолы.....	51
2.5.5 Температура размягчения смолы.....	51
2.6 Методика анализа исходного сырья и низкомолекулярных продуктов	52
3. Экспериментальная часть	53
3.1 Термическая полимеризация.....	53
3.1.1 Изменения состава реакционной смеси при выходе реактора на заданный температурный режим	53
3.1.2 Влияние времени реакции на синтез смолы при 240°C	53
3.1.3 Влияние времени реакции на синтез смолы при 280°C	55
3.1.4 Влияние температуры реакции на синтез смолы.....	56

3.2 Иницированная полимеризация.	57
3.2.1 Влияние температуры реакции на синтез смолы.....	57
3.2.2 Влияние концентрации инициатора на синтез смолы.....	58
3.3 Каталитическая полимеризация.	59
3.3.1 Влияние растворителя на синтез смолы.	59
3.3.2 Влияние концентрации воды в реакционной массе на синтез смолы. ...	60
3.3.3 Влияние концентрации катализатора на синтез смолы с.....	61
3.3.4 Влияние температуры реакции на синтез смолы.....	62
3.3.5 Влияние времени контакта на синтез смолы.....	63
4. Обсуждение результатов	65
4.1 Термическая полимеризация.....	65
4.1.2 Изучения влияния времени реакции на синтез смолы при температуре 240 °С	68
4.1.3 Изучения влияния времени реакции на синтез смолы при температуре 280 °С	70
4.1.4 Влияние температуры реакции на синтез смолы.....	72
4.1.5 Синтез алифатической смолы из полученных термическим синтезом димеров пиперилена.....	75
4.1.6 Влияние температуры синтеза на свойства получаемой смолы	76
4.2 Иницированная полимеризация	77
4.2.1 Определение энергии активации.	77
4.2.2 Изучение влияния температуры реакции на синтез.	80
4.2.3 Влияния концентрации инициатора на синтез смолы.....	83

4.3 Каталитическая полимеризация.	86
4.3.1 Анализ состава образующихся смол.	86
4.3.2 Предполагаемый маршрут реакции.	87
4.3.3 Выбор катализатора.	91
4.3.4 Выбор растворителя.	92
4.3.5 Влияние концентрации воды на синтез и свойства получающихся смол.	94
4.3.6 Влияние концентрации катализатора на синтез и свойства получающихся смол.	96
4.3.7 Влияние температуры реакции на синтез и свойства получающихся смол.	97
4.3.8 Влияние времени контакта на синтез и свойства получающихся смол.	98
4.3.9 Оптимальные условия проведения каталитической полимеризации с получением АНПС.	100
5. Принципиальная технологическая схема получения АНПС методом каталитической полимеризации.	101
5.1 Стадия приготовления катализатора – комплекса Густавсона.	103
5.2 Стадия каталитической олигомеризации пипериленового сырья.	103
5.3 Дезактивация катализатора.	104
5.4 Выделение АНПС.	105
5.5 Материальный баланс и расходные коэффициенты.	106
Основные результаты и выводы.	111
Список литературы.	113

Введение

Актуальность проблемы

Нефтеполимерные смолы — низкомолекулярные термопластичные полимеры, получаемые олигомеризацией продуктов пиролиза нефтепродуктов и являющиеся составной частью более широкого класса материалов — углеводородных смол. В зависимости от состава исходного сырья и условий синтеза нефтеполимерные смолы могут быть твердыми, жидкими или вязкими веществами от светло-желтого до коричневого цвета с температурой размягчения от 40 до 160°C. Так как все типы нефтеполимерных смол не содержат полярных функциональных групп, то они обладают хорошей водостойкостью, стойкостью к воздействию кислот, щелочей и солей.

Благодаря своим уникальным свойствам нефтеполимерные смолы нашли применение в различных отраслях промышленности, прежде всего в качестве заменителей окисленных растительных масел и природных смол. В 2021 году суммарные мощности производств нефтеполимерных смол в мире превышали 2,85 млн. тонн, при этом почти 46,4% от общего количества составляли алифатические нефтеполимерные смолы C_5 (АНПС). Около 30% производства АНПС были использованы в строительстве, до 25% нашли применение в автомобильной промышленности при производстве шин, а до 15% - при производстве предметов личной гигиены.

В настоящее время в России нет производств алифатических нефтеполимерных смол C_5 . В плане мероприятий по импортозамещению в отраслях химической промышленности (приказ Минпромторга России № 4743 от 15.11.2022 г.). приведено, что Россия импортирует 100% от потребности страны в алифатических нефтеполимерных смолах.

Сырьем для производства алифатических нефтеполимерных смол является фракция C_5 пиролиза нефтяного сырья (пипериленовая фракция), а также побочная фракция в производстве изопрена из изопентана и углеводородов C_5 . В настоящее

время по крайней мере три предприятия, имеющие пиролизные установки, выпускают углеводородные фракции C_5 , которые пригодны для синтеза алифатических НПС. Это ПАО «Нижнекамскнефтехим», ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод» и ОАО «Синтез-Каучук».

Таким образом, создание отечественного производства алифатических нефтеполимерных смол с целью решение проблемы импортозамещения и обеспечения российской промышленности востребованными НПС C_5 является актуальной задачей. При этом в стране имеется сырьевая база для создания такого производства.

Технология получения алифатических нефтеполимерных смол C_5 эксплуатируется в ряде стран, однако компании склонны рассматривать технические детали процессов синтеза смол как промышленные секреты, в следствии чего информация в литературе об условиях синтеза и выделения НПС крайне ограниченная, и ее объем не позволяет сделать выводы об оптимальных условиях проведения синтеза смол и о технологической схеме процесса [1-13].

Цель работы изучить процессы термической, инициированной и каталитической полимеризации пипериленовой фракции нефтяного сырья, определить оптимальные условия синтеза и разработать принципиальную технологическую схему процесса получения алифатический нефтеполимерных смол C_5 .

Задачи исследования

1. Изучение процесса термической полимеризации пипериленовой фракции C_5
2. Изучение процесса инициированной полимеризации пипериленовой фракции C_5
3. Изучение процесса каталитической полимеризации пипериленовой фракции C_5
4. На основании проведенных исследований выбрать оптимальный способ и условия получения АНПС

5. Разработка принципиальной технологической схемы процесса синтеза АНПС

Научная новизна

1. Впервые изучена реакция термической полимеризации пипериленовой фракции С5 с целью получения алифатической нефтеполимерной смолы.
2. Впервые изучена реакция получения алифатической смолы методом инициированной ди-трет-бутилпероксидом полимеризации пипериленовой фракции С5. Впервые определена величина наблюдаемой энергии активации процесса инициированной полимеризации пипериленовой фракции С5.
3. Впервые изучена реакция полимеризации пипериленовой фракции С5 и определено влияние условий процесса на свойства получаемой смолы с использованием безводного хлористого алюминия и комплекса Густавсона.
4. Определены оптимальные условия процесса получения твердых АНПС из пипериленовой фракции С5 на катализаторе Густавсона. Выбран оптимальный растворитель.
5. Разработана принципиальная технологическая схема получения твердых АНПС из пипериленовой фракции С5 на катализаторе Густавсона.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием стандартных, апробированных в лабораторных и промышленных условиях, методик исследования, современных методов анализа и обработки полученных результатов

Теоретическая значимость

1. Впервые был изучен термический синтез алифатических нефтеполимерных смол. Научно подтверждена теория о реакционной способности димеров пиперилена, которая протекает при температуре выше 280°C. Экспериментально показано, что термический процесс нецелесообразно вести выше 300°C в виду начала протекания реакции деструкции получаемых олигомеров с образованием газовой фракцией.

2. Впервые изучен инициированный синтез получения алифатических нефтеполимерных смол с использованием инициатора ди-трет-бутилпероксида. В ходе научной работы были определены энергии активации процесса расходования пиперилена - 57 кДж/моль и инициатора - 151 кДж/моль. Была определена температура начала протекания процесса присоединения Дильса-Альдера - 170°C.
3. В ходе изучения каталитической полимеризации были изучены и сравнены различные условия протекания процесса и их влияние на свойства получающейся смолы. Было определено влияние влаги в реакционной смеси, влияние вида растворителя, вида катализатора на свойства получаемых смол. Были показаны закономерности влияния условий реакции (температуры, времени контакта, количество растворителя) на свойства получаемых смол.
4. На основании проведенных экспериментов был предложен возможный маршрут протекания каталитической полимеризации.

Практическая значимость работы

1. Выбран оптимальный метод синтеза твердых АНПС из пипериленовой фракции C₅
2. Выбран оптимальный катализатор процесса синтеза АНПС – комплекс Густавсона при мольном соотношении компонентов AlCl₃·HCl·о-ксилол 1:0,5:1.
3. Определены оптимальные условия процесса синтеза твердых АНПС с использованием каталитического комплекса Густавсона. Выбран оптимальный растворитель.
4. Разработана принципиальная технологическая схема синтеза твердых АНПС методом каталитической полимеризации пипериленовой фракции C₅. Рассчитан материальный баланс, определены расходные коэффициенты сырья и материалов, нормы образования отходов.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты экспериментальных исследований процесса получения алифатических нефтеполимерных смол термической полимеризации пипериленовой фракции С5

2. Результаты экспериментальных исследований процесса получения алифатических нефтеполимерных смол инициированной ди-трет-бутилпероксидом полимеризацией пипериленовой фракции

3. Результаты экспериментальных исследований процесса получения алифатических нефтеполимерных смол полимеризацией пипериленовой фракции с использованием комплекса Густавсона.

4. Принципиальную технологическую схему процесса получения твердых АНПС полимеризацией пипериленовой фракции С5 на катализаторе Густавсона; оптимальные условия процесса, расходные коэффициенты сырья и материалов, нормы образования отходов.

Апробация работы Основные результаты докладывались на: Всероссийской конференции «Актуальные проблемы и направления развития технологий органического и неорганического синтеза в условиях импортозамещения» (г. Стерлитамак, 2022 г), международной конференции «Science and technology research 2022» (г. Петрозаводск, 2022 г), всероссийской конференции «Высокие технологии и инновации в науке» (г. Санкт-Петербург, 2022 г), «IX Всероссийская конференция посвященная 55-летию Чувашского государственного университета имени И.Н. Ульянова. Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (г. Чебоксары 2022 г), XV Андриановская конференция «Кремнийорганические соединения. синтез. свойства. применение» (г. Москва 2022 г), Международной научно-практической конференции «New science research» (г. Петрозаводск 2023 г), II Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Ресурсосберегающие и экологобезопасные процессы в химии и химической технологии» (г. Пермь 2023 г),

Х Бакеевская Всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «макромолекулярные нанообъекты и полимерные композиты», (г. Тула, 2023 г), «Юбилейная конференция ИНХС им. Топчиева РАН» (г. Москва 2024 г).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 научных работ, в том числе 1 статья опубликована в издании, индексируемом в международных базах данных, 2 статьи в рецензируемых изданиях. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 9 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Структура и объем диссертации Диссертационная работа изложена на 123 страницах, включающих 19 рисунков, 47 таблиц и 127 ссылок на литературные источники. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов и списка литературы.

1. Литературный обзор

Нефтеполимерные смолы (НПС) – это особый класс низкомолекулярных синтетических смол, которые получают в результате переработки побочных продуктов нефтехимических производств. В результате синтеза получают смеси различных олигомеров, которые в совокупности и представляют из себя нефтеполимерную смолу. В зависимости от условий получения и состава исходного сырья смолы могут быть твердыми, жидкими или вязкими от светло желтого до темно коричневых оттенков с температурой размягчения от 50 до 160 °С. Смолы обладают высокой водостойкостью, устойчивы к действию кислот и щелочей, отличные пленкообразователи, хорошо растворяются в бензоле, ксилоле, в высших спиртах, плохо растворимы в низших спиртах [12]

1.1 Применение нефтеполимерных смол

Благодаря своим уникальным свойствам нефтеполимерные смолы нашли применение в различных отраслях промышленности, прежде всего в качестве заменителей окисленных растительных масел и природных смол. Смолы широко используются при производстве термопластичных клеев, клеев для производства скотчей, липких лент и прочих самоклеящихся продуктов, контактных клеев. Растворы (60%) НПС применяются под названием нефтеполимерная олифа. Кроме того, НПС входят в композиции на основе растительных масел и алкидных смол, как компоненты составов для дорожной разметки. В качестве мягчителя нефтеполимерные смолы используются в составах различных композитов на основе каучуков и резин. Они содержатся в печатных красках и красках для принтеров, материалах для настила полов, в герметиках и мастиках и т.п. [14].

1.2 Виды НПС

Все нефтеполимерные смолы классифицируют по типу сырья, из которого они получены [15]. Выделяют:

- алифатические смолы C_5 – это смолы, полученные полимеризацией фракции C_5 , состоящей, в основном, из пиперилена, циклопентадиена, изомерных пентенов и пентанов;
- ароматические смолы C_9 – это смолы, получаемые из фракции C_8 — C_{10} , преимущественно из C_9 ; основными мономерами этой фракции являются стирол, α -метилстирол, изомерные винилтолуолы, инден;
- смолы на основе дициклопентадиена (ДЦПД), которые получают из технического ДЦПД, смесей ДЦПД с вышеописанными фракциями или из фракций, содержащих значительное количество ДЦПД;
- комбинированные C_5 - C_9 смолы.

Еще одну группу представляют модифицированные смолы, которые получают сополимеризацией определённых пиролизных фракций с некоторыми компонентами (фенолом, малеиновым ангидридом, дополнительными потоками, содержащие непредельные мономеры и т.п.) [16–30]. К этой же группе иногда относят смолы, получаемые после гидрирования НПС первых четырех групп [31].

1.3 Рынок НПС

В 2021 году мировые мощности по получению НПС насчитывали 2856 тыс. тонн в год. Темпы роста мощностей составляют 5-7% в год. Более 46% от общего производства смол составляют алифатические нефтеполимерные смолы [32]. В том числе на строительство приходится около 30% глобального рынка НПС; до 25% рынка принадлежит автомобильной промышленности (шины), 20% - производству

упаковки, 15% производимых НПС используется в составах предметов личной гигиены [33].

В настоящее время в России производят только смолы из фракции C_9 жидких продуктов пиролиза нефтехимических производств. В этой связи их традиционно принято рассматривать как ароматические смолы. С другой стороны, особенностью отечественных фракций C_9 является высокое содержание в них ДЦПД (20— 40%), тогда как в зарубежных аналогах содержание дициклопентадиена, не превышает 2%. Таким образом, смолы отечественного производства правильнее позиционировать как смолы на основе ДЦПД. В основном предприятия, производящие такие смолы, ограничиваются 2-3 марками, отличающимися по показателю "цвет", и ориентируются на лакокрасочную промышленность. Зарубежные производители, как правило, внутри одного класса смол предлагают потребителям до 10 и более марок продукта. Ограниченный ассортимент отечественных НПС заставляет потребителей или приспосабливать их под свои задачи, или ориентироваться на зарубежных поставщиков. Алифатические НПС в России не производятся.

1.4 Сырье для производства смолы

Основным источником сырья для получения углеводородных смол являются процессы пиролиза нефтяных фракций. Пиролиз природного газа, этана, пропана, нефти, керосина и более тяжелых нефтяных фракций при производстве этилена обеспечивает получение большого количества ненасыщенных соединений в качестве побочных продуктов, включая пиперилен, циклопентен и др. Однако, содержание этих непредельных соединений в потоках парового крекинга незначительные, и они редко концентрируются и выделяются. В таблице 1.1 приведен типичный состав исходного нефтяного сырья для производства алифатических нефтеполимерных смол [15].

Таблица 1.1 - Типичный состав исходного нефтяного сырья для производства алифатических нефтеполимерных смол

НПС	Компоненты, % масс.
НПС (C ₅)	Изопентан* (15,0); п-пентан* (22,1); 3-метил-1-бутен (0,6); 2-метил-1-бутен (4,7); 2-метил-2-бутен (2,6); 1-пентен (3,4); 2,2-диметилбутан* (0,1); 1,4-пентадиен (1,6); <i>cis</i> -, <i>trans</i> -2-пентены (5,4); 2,3-диметилбутан* (0,1); изопрен (15,0); 2-метилпентан* (0,6); 3-метилпентан* (0,3); циклопентан* (0,9); циклогексан* (0,9); <i>n</i> -гексан* (2,9); <i>cis</i> -, <i>trans</i> -пиперелены (8,7); циклопентен (1,8); циклопентадиен + дициклопентадиен (14,5); другие C ₄ (0,5)

Примечание: * - неполимеризующиеся компоненты

Пример типичного состава фракции C₅ жесткого режима пиролиза углеводородов и составы продуктов ее переработки с получением сырья для синтеза алифатических НПС приведен в таблице 1.2 [14].

Таблица 1.2 - Типичный состав сырья для синтеза смолы НПС из фракции C₅

Компоненты	Состав фракции C ₅ термического пиролиза, % масс.	Состав после дистиляции, % масс.	Состав после экстрактивной дистиляции, % масс.
Цикло- и дициклопентадиены	18,3	7,5	2,0
Изопрен	28,1	8,0	0,5
Пиперилен	13,3	38,0	69,0
Пентены	16,3	12,5	0,5
Пентаны	13,2	15,0	2,0
Циклопентен	2,0	8,5	18,0
Другие углеводороды	9,8	10,5	8,0

Информация, приведенная в таблице 1.2 подтверждает, что для получения сырья алифатических НПС, как правило, достаточно подобрать режимы работы ректификационного оборудования, включая оптимизацию отбора сырьевых потоков, добываясь необходимого (заданного) состава пиролизных фракций. Как правило, такой подход может реализоваться там, где технологические схемы получения пиролизных фракций и установки по получению различных марок нефтеполимерных смол входят в состав одного предприятия. Мировой опыт подтверждает правоту этого тезиса. В последние годы многие производители таких стран, как Саудовская Аравия, Китай, Иран, развивая нефтехимические отрасли делают упор на создание технологических кластеров, включающих как нефтепереработку, так и синтез НПС. При этом следует отметить, что создание этих кластеров происходит при активном участии государства. Главными инструментами поддержки выступают софинансирование инфраструктуры, налоговые каникулы, снижение государственных тарифов, фиксация цен на сырье др.

Глобальная нефтехимическая отрасль является наиболее динамично развивающейся: по темпам роста она в двое опережает темпы роста мирового ВВП. При лидирующих показателях России по добыче углеводородов суммарная мощность всех пиролизных установок страны по этилену не столь велика и в 2020 году составляла 4770 тыс. тонн [34] или около 3,3% от мировых мощностей. Однако по информации Минэнерго к 2025 году мощности пиролизных установок в России могут увеличиться до 12,4 млн. тонн, а к 2030 году – до 15,14 млн. тонн в год. Из этого следует, что в России уже в настоящее время имеется сырье для производства алифатических НПС, и в перспективе его количество может существенно увеличиться.

В настоящее время по крайней мере три предприятия, имеющие установки получения изопрена, выпускают углеводородные фракции C_5 , которые пригодны для синтеза алифатических НПС. Это ПАО «Нижнекамскнефтехим»,

предлагающий на рынке «Фракцию C5 (негидрированную)» по ТУ19.20.32-212-05766801-2019, содержащую около 74% масс. пиперилена и по ТУ 2411-017-05766801-20 с содержанием пиперилена 95% масс; ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод», выпускающий пиперилен по ТУ 38.103300-83 с содержанием основного вещества 95,0 и 97,0% масс. в зависимости от сорта, а также ОАО «Синтез-Каучук», производящий «Фракцию пипериленовую» по ТУ 2411-022-73776139-2010) трех марок с содержанием основного вещества 85, 90 и 92 % масс.

1.5 Свойства НПС

Для тестирования и сравнения алифатических нефтеполимерных смол обычно используются стандартные методы ASTM International (American Society for Testing and Materials) и ISO (International Organization for Standardization) В таблице 1.3 приведены типичные характеристики алифатических нефтеполимерных смол [15]; часто используемые методы испытания перечислены в таблице 1.4 [14]. В ней же указаны аналогичные методам ASTM российские ГОСТ, методики которых можно использовать для анализа НПС. При этом следует отметить, что в России нет ГОСТ на нефтеполимерные смолы, а тот небольшой объем продуктов, который производится в стране, выпускается по техническим условиям (ТУ) предприятий - производителей.

Таблица 1.3 - Типичные характеристики нефтеполимерных смол

НПС	Точка размягчения ¹ , °С	Цветность ²	Бромное число ³	Плотность, г/см ³
Алифатические (C ₅)	70-150	3-9	25-45	0,88-0,98

¹ - Измерение методом кольца и шара; ² - Шкала Гарднера (50% раствор в толуоле) ³

- Бромное число (г Br₂ /100 г)

Температура размягчения, цвет, степень ненасыщенности и плотность - это те показатели качества НПС, которые наиболее часто определяются для каждого образца НПС. Другие, приведенные в таблице 1.4 показатели качества смолы, определяются по специальным требованиям потребителей.

Таблица 1.4 - Испытания нефтеполимерных смол по ASTM International (American Society for Testing and Materials) и ГОСТ с аналогичным методом

ASTM, ISO, (ГОСТ)	Описание
Температура размягчения, °С; Кольцо - шарик, ASTM D 3461-76; ISO 4625; (ГОСТ 11506-73)	Температура, при которой смола, вылетая в кольцо определенного диаметра и толщины, течет под давлением заданной массы, соответствующей массе стального шарика
Цвет по Гарднеру; ASTM D1544-80; ISO 4630 (ГОСТ 19266-79)	Цвет 50% раствора смолы в толуоле по сравнению с пронумерованными от 1 до 18 стеклами стандартного цвета (низкие цифры означают светлые тона)
Бромное число; ASTM D1159 – 07 (ГОСТ 8997-59)	Мера ненасыщенности; раствор смолы, оттитрованный раствором бромид-бромата; Br число = $\text{г Br}_2 / 100 \text{ г образца}$
Йодное число; метод Wijs; ASTM D1959-69 (ГОСТ 5475-69)	Мера ненасыщенности; смола реагирует со специальным раствором йода (метод Вийса), а затем ведется обратное титрование тиосульфатом; J_2 число = $\text{г J}_2 / 100 \text{ г образца}$
Кислотное число; ASTM D947-80 и D465 (ГОСТ 32327-2013; ГОСТ 5985-79)	Смолу растворяют и титруют КОН; кислотное число = мг КОН/г образца
Число омыления; ASTM D464 (ГОСТ 5478-2014)	Смолу кипятят в растворе КОН в течение 1 часа и ведут обратное титрование H_2SO_4 ; Число омыления = $\text{мг прореагировавшего КОН/г образца}$
Плотность; ASTM D1298 (ГОСТ 3900-85)	

Такие свойства НПС, как растворимость, совместимость с другими смолами, вязкость расплава и растворов, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, иногда являются обязательными показателями качества смолы и от них зависит ее конечное использование.

С помощью спектральных методов, таких как инфракрасный (ИК), ультрафиолетовый (УФ) и ядерный магнитный резонанс (ЯМР), можно получить информацию о молекулярной структуре смолы. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение являются важными характеристиками НПС и определяются гель-проникающей хроматографией. Растворимость и совместимость измеряется путем определения точки помутнения.

1.6 О структуре алифатической нефтеполимерной смолы

Из литературы известно, что присоединение пиперилена дает в результате образование 6 циклических соединений (рисунок 1.1): (I) – 3-метил-4-проп-1-енилциклогексен, (II) – 3-метил-5-проп-1-енилциклогексен, (III) – 5-этинил-3,4-диметилциклогексен, (IV) – 4-этинил-3,5-диметилциклогексен, (V) – 3,4-диметил-1,5-циклооктадиен, (VI) – 3,6-диметил-1,5-циклооктадиен [35].

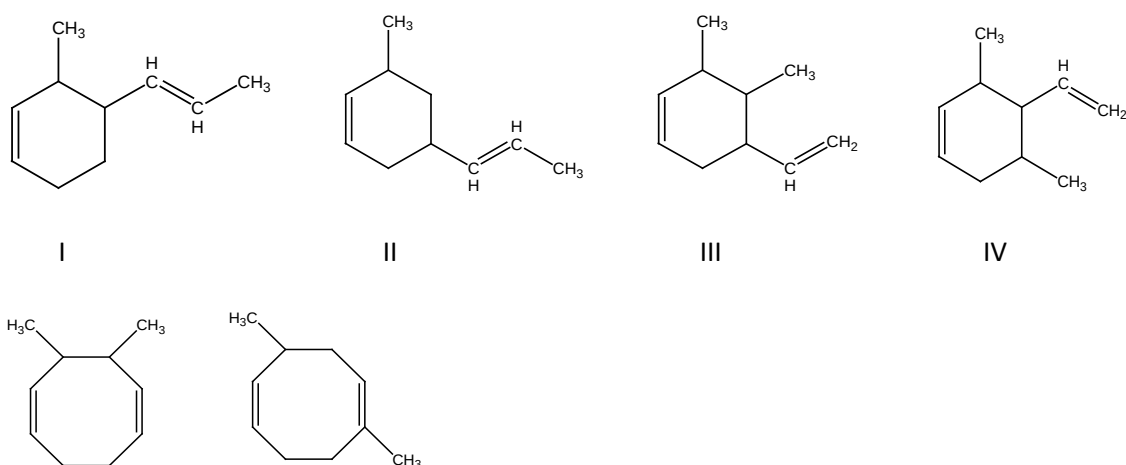


Рисунок 1.1 - Димеры пиперилена

Известно, что подобный состав димерной фракции получается одинаково и при каталитическом и термическом процессе [36]. Если брать в пример термическую полимеризацию, то в данной области димеры образуются как промежуточный продукт и могут вступать в реакцию смолообразования, что будет доказано ниже.

Учитывая, что пиролизная фракция, кроме изомеров пиперилена содержит другие диолефины, а также олефины, циклические непредельные и предельные углеводороды, многие из которых могут участвовать в процессе олигомеризации предположить структуру образующейся смолы достаточно сложно.

На первом этапе олигомеризации пипериленовой фракции две молекулы пиперилена могут димеризоваться, например, путем 1,4-присоединения к циклоалифатическому мономеру, который затем уже полимеризуется через экзоциклическую двойную связь:

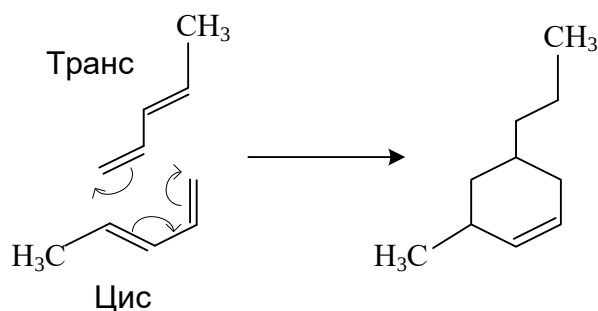


Рисунок 1.2 - Образование одного из димеров пиперилена

Смолы, полученные из концентратов пиперилена, показывают свойства, очень близкие к терпеновым смолам. Предполагается, что структуры должны быть сопоставимы с структурами терпеновых смол, поэтому их иногда называют синтетическими терпеновыми смолами. Автор книги [14] выдвинул предположение о возможном структурном элементе получающихся смол:

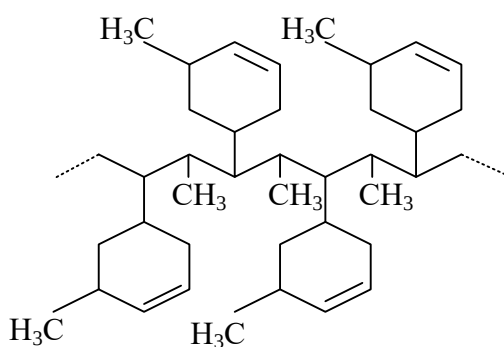


Рисунок 1.3 - Возможный структурный элемент получающихся смол

1.7 Способы получения нефтеполимерных смол

В настоящее время в литературе рассматривают 2 механизма получения нефтеполимерных смол: радикальный и ионный. Радикальный механизм включает несколько стадий: инициирование (образование свободного радикала), стадию роста цепи (присоединение новых мономеров) и обрыв цепи, происходящий за счет соединения двух активных радикалов. Если в качестве радикала выступает сам пиперилен, то в этом случае принято говорить о термическом способе получения смолы. Если в реакционную массу добавить инициатор – вещество, которое под воздействием температуры так же распадется на активные радикалы, то речь будет идти о инициированной полимеризации.

Каталитический способ подразумевает под собой использование протонных кислот или кислот Льюиса таких как AlCl_3 или BF_3 . Но практика использования кислот Фриделя-Крафтса как «катализаторов» или «инициаторов» и протонных источников как «сокатализаторов» или «соинициаторов» не соответствует реальному механизму, поскольку истинным иницирующим агентом является катиногенное вещество, а действие кислоты Фриделя-Крафтса сводится к тому, чтобы помочь генерировать исходный катион. Таким образом, согласно *Kennedy* и

Marechal [37], катионные источники, такие как кислоты Бренстеда, или источники карбония, такие как органические галогениды, являются инициаторами, а кислоты Фриделя-Крафтса или Льюиса, которые помогают на этапе инициирования, называются соинициаторами. Термин "инициирующая система" применяется к двухкомпонентным системам, состоящим из иницирующих веществ и кислоты Льюиса, которая определяет характер противоиона. Примеры катионных иницирующих систем приведены в таблице 1.5.

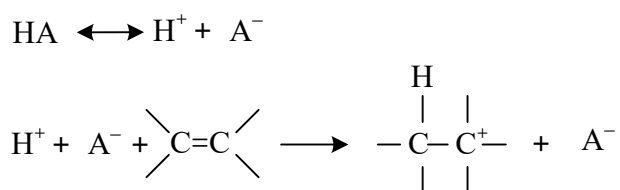
Таблица 1.5 - Катионоинициирующие системы, используемые при получении НПС

Иницирующая система	Инициатор	Природа инициатора	Соинициатор	Противоион
H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ⁺		HSO ₄ ⁻
H ₂ O/BF ₃	H ₂ O	H ⁺	BF ₃	BF ₃ OH ⁻
<i>t</i> -BuCl/Et ₂ AlCl	<i>t</i> -BuCl	<i>t</i> -Bu ⁺	Et ₂ AlCl	Et ₂ AlCl ₂ ⁻
Cl ₂ /BCl ₃	Cl ₂	Cl ⁺	BCl ₃	BCl ₄ ⁻

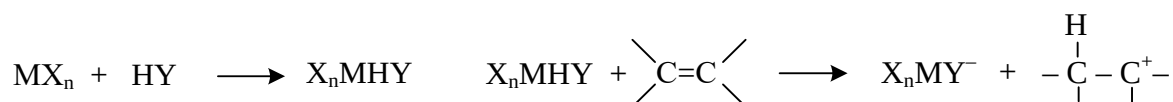
Ниже приводится упрощенный механизм инициирования, предложенный в работе [37].

- Стадия инициирования:

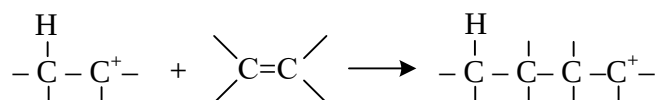
- кислотами Бренстеда:



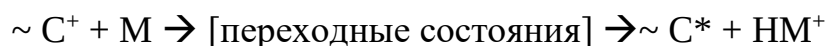
- кислотами Фриделя-Крафтса



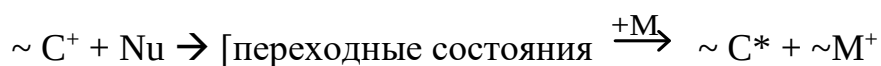
- Развитие цепи



Развитие цепи является довольно сложным, а иногда, и очень трудно достижимым шагом. Развитие цепи или перенос заряда - это процесс, в котором растущий ион карбония переносит свой заряд, поочередно присоединяясь к мономеру



или косвенно путем участия нуклеофильного агента переноса:



где

C^+ - растущий ион карбония;

C^* - нераспространяющаяся олефиновая, циклическая частицу или оканчивающаяся на -СН частица

Nu - заряженный или нейтральный нуклеофильный переносчик,

M^+ - новый носитель цепи катионного мономера.

Характерным этапом в этом процессе является образование новой распространяющейся частицы.

- Обрыв цепи.

Обрыв цепи происходит в результате гибели активных центров (обрыв кинетической цепи) и может быть разным. В промышленных процессах это достигается путем введения нуклеофила:



В качестве нуклеофилов часто используют спирты, аммиак, амины, щелочи или просто воду. Кинетический обрыв катионной цепи обычно происходит задолго

до введения нуклиофильного реагента. Добавление нуклеофилов служит для дезактивации оставшихся кислот и производных Фриделя-Крафтса путем их перевода в оксиды.

При каталитической (ионной) полимеризации в зависимости от природы мономеров и условий проведения процесса можно получать различные продукты. Полимеризация в разбавленных растворах приводит к получению низкомолекулярных смол, в то время как при полимеризации концентрированной смеси мономеров получают высокомолекулярные полимеры. При полимеризации в растворителе, в котором растворим мономер, но не растворим полимер, можно получать более высокомолекулярный продукт, чем при полимеризации в растворителе, в котором этот продукт (полимер) растворяется. Хотя повышение давления способствует увеличению скорости процесса полимеризации, в промышленности ее обычно осуществляют при атмосферном или небольшом избыточном давлении. Ионный метод полимеризации используют для получения смол светлых оттенков, предназначенных в основном для производства адгезивов. Наиболее подходящим сырьем для этого считается С5 фракция пиролиза.

На основании всего вышесказанного можно выделить 3 способа получения АНПС: термический, инициированный и каталитический.

1.8 Термическая полимеризация

К сожалению, по данному типу процесса нет подходящей литературы, для описания влияния чистого теплового эффекта на результативность и свойства получающихся алифатических смол. Работы в данной области относятся к получению смешанных с5-с9 смол [13, 38–43], ДЦПД смол [44–47] и ароматических С9 [48–55].

В работе [35], описывающей получение димеров из чистого пиперилена, вскользь упоминается о получении побочного смолянистого продукта помимо димеров, описанных выше. Информацию, которую можно получить из литературы относится к получению ароматических, дициклопентадиеновых или смешанных смолах. Нет информации о свойствах получаемых смол и влиянии условий синтеза на качество получаемых смол. Однако в виду активного использования данного процесса для получения упомянутых видов НПС данный способ полимеризации может быть актуален и для алифатической смолы.

1.9 Иницированная полимеризация

Иной способ проведения радикальной полимеризации – это иницированная полимеризация. Этот метод подразумевает под собой генерацию свободных радикалов, которые возникают за счет распада инициаторов при повышенных температурах. Полученные свободные радикалы участвуют и ускоряют процесс роста цепи олигомера. В качестве инициаторов, как правило, применяются перекисные инициаторы, характеристики некоторых из них приведены в таблице 1.6.

Основываясь на данных, представленных в таблице 1.6 можно сделать вывод, что температура протекания процесса иницированной олигомеризации определяется типом инициатора и его температурой распада на активные радикалы.

Таблица 1.6 - Возможные инициаторы радикальной полимеризации и их свойства [12,56,57]

Инициатор	Формула	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C/P},$ мм. рт. ст	Энергия активаци и, кДж	Температура полураспада, $^\circ\text{C}$		
					1 мин	1 ч	10 ч
Дибензоилпероксид	$[\text{PhC}(\text{O})\text{O}]_2$	106-107 разл.	-	130	72	91	130
Диацетилпероксид	$[\text{MeC}(\text{O})\text{O}]_2$	30	63/21	131	72	87	123
Пероксид янтарной кислоты	$[\text{HOOC}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O})_2]$	128 разл.	-				66, ацетон
Кумила пероксид	$[\text{PhC}(\text{Me}_2)\text{O}]_2$	40	100/0,2	170	179	137	117
Трет-бутилпероксид	$t\text{-BuOOBu-t}$	-40	111/760	156	193	148	126
Трет-бутил-гидропероксид	$t\text{-BuOOH}$	-5,5	133/760	131	265	199	167
Кумила гидропероксид	$\text{PhC}(\text{Me}_2)\text{O OH}$	-	49,5-51/0,01	125	-	193	159
Трет-бутил-пероксибензоат	$t\text{-BuOOC}(\text{O})\text{Ph}$	25,5	75-77/2	149	169	126	105
Трет-бутил-пероксиацетат	$t\text{-BuOOC}(\text{O})\text{Me}$	-	50-51/15	149	163	122	103
Азо-бис-изобутиронитрил	$\text{Me}_2\text{C}(\text{CN})\text{N}=\text{N}(\text{CN})\text{CM e}_2$	105-106 разл.		129		85	

В книге R. Mildenberg [14] приведено, что повышение температуры реакции и увеличение концентрации инициатора приводит к закономерному возрастанию скорости реакции, увеличению выхода и снижению молекулярной массы получаемых соолигомеров. Наибольшее влияние температура оказывает на стадию иницирования и стадию передачи цепи. В связи с увеличением скорости передачи цепи происходит снижение молекулярной массы соолигомера. По этой причине

процесс олигомеризации обычно происходит при температурах 100-150°C. На скорость стадий обрыва и роста цепи данный параметр практически не влияет.

На разветвленность получаемых соолигомеров может влиять давление и температура реакции. Чем выше температура реакции и меньше давление процесса, тем выше разветвленность получаемых продуктов.

На разветвленность получаемых соолигомеров может влиять давление и температура реакции. Чем выше температура реакции и меньше давление процесса, тем выше разветвленность получаемых продуктов.

На скорость реакции влияет концентрация мономера. Снижение концентрации за счет разбавления растворителем приводит к снижению скорости реакции. Отдельное внимание в данном процессе уделяется кислороду, который может быть причиной раннего обрыва цепи. Его присутствие может как ускорять, так и замедлять реакцию полимеризации в зависимости от использованного мономера и условий процесса [58]. Это явление объясняется способностью кислорода образовывать либо с инициатором, либо с мономерами пероксиды или гидропероксиды. В случае образования устойчивого пероксида происходит снижение скорости реакции за счет дезактивации мономера, а в случае, если образованная перикись легко разлагается, происходит ускорение скорости полимеризации. Кроме этого введение в состав соолигомера кислорода может негативно сказаться на цветности получаемых смол. Ввиду этого процесс иницированной полимеризации обычно проводят в атмосфере инертного газа. Такое же влияние на синтез могут оказывать различные примеси в используемом сырье. В случае с нефтеполимерными смолами точно спрогнозировать, как тот или иной компонент сырья поведет себя в тех или иных условиях не предоставляется возможным ввиду большого количества возможных комбинаций веществ.

Растворитель в иницированной полимеризации играет важную роль, т.к. он дает возможность снизить вязкость образующейся смеси и контролировать

температуру реакционной среды. Благодаря этому получающиеся олигомеры имеют меньшую полидисперсность.

Так же значительное влияние на процесс инициированной сополимеризации оказывает природа растворителя [59-62]. К примеру авторы [63] предлагают использовать в качестве растворителя метилэтилкетон, ацетон и бензол.

Преимущества инициированной перед термической полимеризацией заключаются в более низких температурах процесса, более высокой скорости химической реакции, в качестве получаемых смол, а именно в цвете получаемой смолы. При инициированной полимеризации можно получать уже более светлые оттенки смолы, что делает её использование более гибким.

Данный вид полимеризации применяется к получению ароматических и смешанных смол. Информации о получении алифатических смол в литературе не встречается. Однако позитивный опыт использования данного способа получения других нефтеполимерных смол наталкивает на мысль об потенциальной возможности применения такого метода для получения АНПС.

1.10 Каталитическая полимеризация

Для проведения катионной олигомеризации применяют различные катализаторы. В случае производства НПС такими катализаторами могут быть кислоты Льюиса – вещества с электроноакцепторными свойствами. Также могут использоваться протонные кислоты, катализаторы Циглера-Натта или катализаторы Фриделя-Крафтса.

Первоначально НПС была побочным продуктом при выделении ароматических соединений из пиролизного масла. В том случае применялась серная кислота. [1] Следующие за этим этапом первые промышленные методы получения смол заключались в добавлении к реакционной смеси протонных кислот по типу серной, ортофосфорной или плавиковой. Основными преимуществами

такой полимеризации были гомогенность катализатора, простота в хранении и дозировки к реакционной смеси. Этим методом получались смолы с выходом до 40%. Однако от этого катализатора отказались в виду необходимости использования коррозионностойкого оборудования и из-за темного цвета получаемой смолы, который не позволял ее использование для производства большого количества лакокрасочных продуктов, а также из-за сложности дальнейшего отделения катализатора от готовой продукции. Кроме этого следует отметить протекание побочных реакций сульфирования углеводородов по непредельным связям в ходе процесса, которые приводили к присутствию сульфасоединений реакционной среде. Кроме того, при нейтрализации полученной реакционной смеси NH_3 или NaOH происходило образование поверхностно-активных веществ. Дальнейшие попытки улучшить протонные кислоты не увенчались успехом в виду индивидуальных сложностей и не получили промышленного применения [64].

Смолы, получающиеся при использовании AlCl_3 , имеют светлые оттенки и проще отделяются от катализатора [1]. За счет таких показателей как доступность, высокая активность, низкая стоимость и возможность использовать в качестве исходного сырья пиролизные фракции с большим диапазоном температур кипения AlCl_3 получил широкое промышленное применение [9, 25, 30, 65-75].

Главным недостатком твердого (порошкового) AlCl_3 стала его гигроскопичность. Из-за присутствия влаги AlCl_3 подвергается гидролизу с образованием хлористого водорода, который в свою очередь повышает износ оборудования и негативно сказывается на окружающей среде. Так же следует отметить сложности с дозированием и равномерностью распределения такого катализатора в реакционной массе, что делает воспроизводимость технологического процесса трудно достижимой задачей.

Чтобы устранить эти недостатки было предложено использование жидких каталитических комплексов на основе AlCl_3 . Так к хлористому алюминию стали добавлять различные органические вещества [67, 69, 76–88]. Полученные комплексы образуют эмульсии с реакционной смесью, что делает их более активными, нежели AlCl_3 . Наилучшей промотирующей добавкой по мнению авторов [89–92] являются низшие спирты в присутствии воды и ацетона. Данные комплексы, обладая слабыми кислотными свойствами, показывают наилучшие результаты при получении алифатических НПС на основе пиперилина. Другой способ синтеза НПС на гомогенных катализаторах описан в работе [93]. Авторы этой статьи сравнивают активность катализаторов и показывают, что наилучшие результаты показывает комплекс Густавсона ($\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_{10} \cdot 0,5 \text{HCl}$). Кроме этого, авторы утверждают, что данный катализатор позволяет справиться с еще одной очень важной проблемой- образованием нерастворимого осадка, который так же может образовываться в процессе синтеза. В результате авторы получают жидкую смолу, которую предлагают использовать при производстве лакокрасочной продукции.

Из иной литературы очевидно, что тип катализаторов по формуле хлористый алюминий – ароматический растворитель – хлористый водород активно используется в промышленности и по сей день. [16, 67, 69, 94, 95] Авторы патента [9] и предлагают использовать гетерогенный катализатор по формуле носитель/кислота Льюиса. Одним из достоинств этих катализаторов является отсутствие стадий его дезактивации и удаления из реакционной массы. Однако, использование гетерогенных катализаторов приводит к снижению температуры размягчения смолы, величина которой может быть крайне важна при ее применении.

В качестве носителей гетерогенных катализаторов могут быть использованы активная окись алюминия, диоксид кремния, углерод, оксид магния, оксид титана, оксид циркония, оксид железа или их смесей. [96–99].

Еще один интересный способ проведения каталитической полимеризации – это использование в качестве катализатора монтмориллонитовых глины, обработанные серной или соляной кислотой. Считается, что данный катализатор будет иметь достаточно кислотных центров, чтобы конкурировать с кислотами Льюиса. Однако, в опубликованной информации не приведена информация о качестве глины и ее концентрации в реакционной среде, что не позволяет сделать выводы о преимуществе способа. Позитивной стороной катализатора является его экологичность в виду отсутствия рисков образования HCl или HF [100].

Другой распространенной в промышленности кислотой Льюиса является BF_3 . Отмечено, что при использовании данного вещества в качестве катализатора получают более мягкие смолы по сравнению с AlCl_3 . Применяется данный тип катализатора в виде его жидких комплексов. Чаще всего это диэтилэфират BF_3 [3, 70]. По мнению авторов [6], большую активность проявляет каталитический комплекс с BF_3 на носителе.

Отдельный вид представляют из себя катализаторы Циглера-Натта на основе TiCl_4 и алюминий органических соединений. К преимуществам таких катализаторов авторы относят их меньшую «жесткость» по сравнению с AlCl_3 и возможность использования сырья со значительными количествами циклических соединений (20-30% циклопентадиена). Однако, в результате получают низкомолекулярные смолы с низкими температурами размягчения и с небольшим выходом [101–104].

Приведенные литературные источники не раскрывают информации о том, как повлияют условия синтеза на свойства получаемой смолы. Информация, которую можно получить из литературы указывает только на общие черты проведения процесса и никак не раскрывает оптимальные условия. По этой причине необходимо провести экспериментальную работу для определения влияния условий синтеза на свойства получаемых смол.

1.11 Этапы получения алифатической нефтеполимерной смолы

1.11.1 Подготовка сырья

Несмотря на большое разнообразие в составах C_5 фракций авторов вышеупомянутых работ, все же есть требования к содержанию определенных веществ. При синтезе алифатических НПС цикlopентадиен (ЦПД) влияет на цвет получаемой смолы, а также приводит к гелеобразованию [12, 66, 105]. Соответственно для удаления ЦПД проводят дополнительную стадию, заключающуюся в предварительной димеризации ЦПД в дициклопентадиен (ДЦПД). При этом цикlopентадиен превращается в высококипящий димер, а остаток фракции C_5 отгоняется в вакууме и используется для получения АНПС. Данный этап представляет из себя термическую полимеризацию при температуре 120-140 $^{\circ}C$ [71,72], 100-160 $^{\circ}C$ в течении 5 часов. Так же отмечено, что слишком высокие температуры данного процесса (выше 160 $^{\circ}C$) влияют на количество получаемого ДЦПД по причине обратного разложения в ЦПД [106]. Авторы патента [107] предлагают удаление избыточного количества ЦПД за счет обработки дореакционной смеси малеиновым ангидридом для получения высокомолекулярных соединений на его основе и дальнейшей отгонки от него низкомолекулярных компонентов для проведения синтеза НПС. В патенте [71] анализируется зависимость цвета НПС от количества оставшегося цикlopентадиена. Установлено, что можно получить НПС с цветом 2 по Гарднеру, если соотношение пиперилена/циклопентадиена равно 247.

Неблагоприятное влияние на температуру размягчения и цвет НПС оказывает присутствие такого мономера, как изопрен. Данное соединение оставляет в олигомере реакционноспособные «хвосты» по которым возможно дальнейшее сшивание олигомеров и образование нерастворимой фракции [107].

Для удаления изопрена из до реакционной смеси после удаления ЦПД и ДЦПД проводят экстрактивную дистилляцию [67]. Дополнительно возможен метод с селективным гидрированием изопренового отгона и дальнейшего его использования в синтезе совместно с С5 фракцией пиролиза [108].

В таблице 1.2 приведен типичный состав сырья для синтеза НПС из фракции С₅ после стадии его предварительной подготовки. В результате существенно снижаются концентрации ЦПД и ДЦПД, изопрена, а количество пиперилена значительно увеличивается.

Кроме С5 фракции пиролиза в сырье могут добавляться дополнительные УВ потоки для влияния и регулирования качества получающихся смол. Возможно получение смол с дополнительным добавлением цис-пиперилена [109], остатками с производства бутадиена [75] или бутена [67]. Так же в сырье можно добавлять бутадиен для регулирования температуры размягчения [110] или бутадиеновый рафинат, который имеет более низкую стоимость [75]. Достаточно часто при производстве к основному потоку С5 фракции, заранее подготовленному и с большим содержанием диенов, а именно пиперилу, добавляют дополнительные сырьевые потоки с амиленом [111]. Данный компонент при синтезе смолы используется в качестве переносчика цепи, что увеличивает выход получаемых олигомеров. Так же возможно добавление С_{9,10} фракции пиролиза, которая до смешения с С5 фракцией предварительно подвергается термической полимеризации при температуре 200-280оС в течении 1-8 часов. [68]. В качестве растворителя могут добавляться ароматические соединения, алифатические или циклоалифатические углеводороды температура кипения которых находится в интервале 20-150оС и составлять до 30% масс [66].

Еще одним возможным компонентом реакционной смеси может выступать растворитель. В качестве растворителя обычно принято использовать ароматические соединения вроде ксилола или толуола. Важно чтобы растворитель

не вступал в реакцию олигомеризации. Растворитель, в котором растворяется смола, приводит к увеличению молекулярных масс полученных олигомеров. Напротив, растворитель, в котором не растворяется получаемая смола, приводит к снижению молекулярных масс.

Нестандартный способ получения алифатической смолы с повышенной температурой размягчения от привычных 90-110оС до 110-140оС предложили авторы [42]. Здесь предлагается пипериленовую фракцию подвергать каталитической полимеризации в растворе хлороформа и метилен хлорида.

1.11.2 Синтез

Процесс полимеризации смол, независимо от состава исходного сырья, может проводиться как периодически, так и непрерывно. Периодические процессы применяются, как правило, при производстве небольших объемов НПС, в том числе специальных смол, а также в случаях нестабильного состава исходных нефтяных фракций С₅. При большой мощности производства, тем более, когда это производство входит в состав нефтехимического кластера и обеспечено качественным сырьем в необходимом объеме, применяются непрерывные процессы синтеза.

В периодическом процессе температура реакционной массы изменяется в широком температурном диапазоне: от начальной 20-50°С до конечной температуры 130-180°С. При этом в зависимости от типов мономеров, а, следовательно, их реакционной способности, в процессе синтеза в реакционной массе образуются молекулы полимера разной длины. Для такого типа полимеризации характерно широкое распределение молекулярной массы. При низких начальных температурах образуются более светлые и твердые смолы, а

высокие начальные температуры дают смолы с низкими точками размягчения и более темных оттенков.

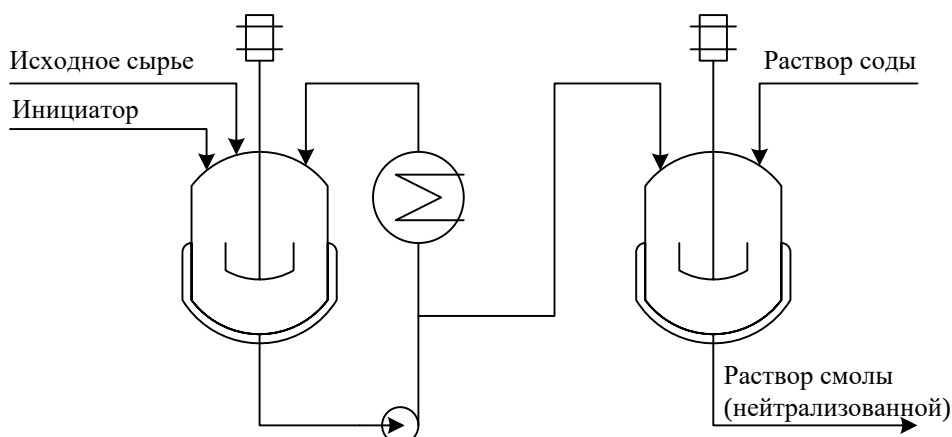


Рисунок 1.4 - Принципиальная схема непрерывной изотермической полимеризации

Непрерывная технология предназначена для производства смол с использованием высоко совместимых исходных материалов. Непрерывная изотермическая полимеризация дает смолы с относительно узким распределением молекулярной массы. Такие смолы, как правило, обладают хорошей растворимостью и характеристиками совместимости. Схема процесса приведена на рисунке 1.5. Полимеризацию проводят при фиксированной температуре, которая строго контролируется на всей стадии полимеризации.

Полимеризация в трубчатом реакторе (рисунок 1.5) лучше всего подходит для производства больших партий из однородных исходных материалов независимо от изотермичности процессов. Длина трубки рассчитывается из необходимого времени пребывания и может достигать 200 м или более. В трубчатый реактор обычно подают реакционную массу с концентрацией мономера около 50%. Иницирующая система обычно вводится через сопла в поток мономера на небольшом расстоянии от входа в реактор. Змеевик реактора снабжен рубашкой, с помощью которой обеспечивается его нагрев и охлаждение. После реакции полимеризат направляется на дезактивацию и дальнейшую переработку.

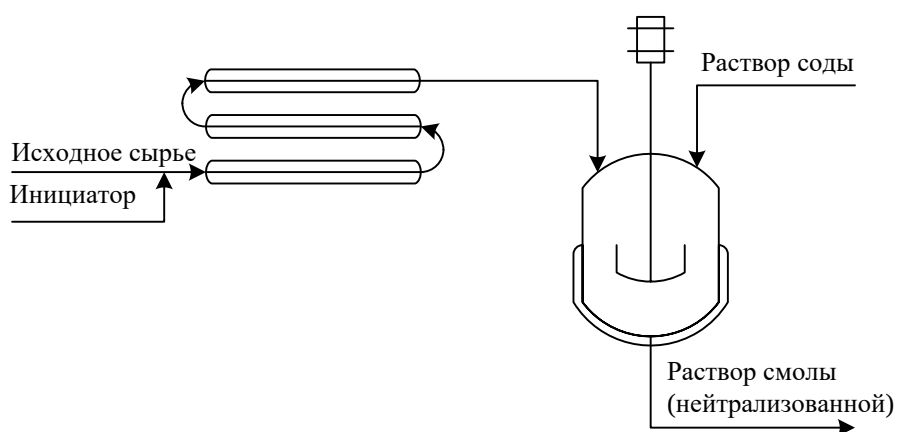


Рисунок 1.5 - Принципиальная схема процесса полимеризации в трубчатом реакторе

Непрерывный процесс полимеризации нефтяных фракций [43] может проводится также в каскаде двух и более реакторов смешения (рисунок 1.6). Преимуществом каскадной схемы является возможность работы реакторов при различных (двух и более) постоянных температурах, что способствует более высокому выходу НПС с более узким распределением молекулярной массы. К примеру, в патенте [50] авторы предлагают вести термическую полимеризацию в 4-х последовательных реакторах в каждом из которых своя температура и давление.

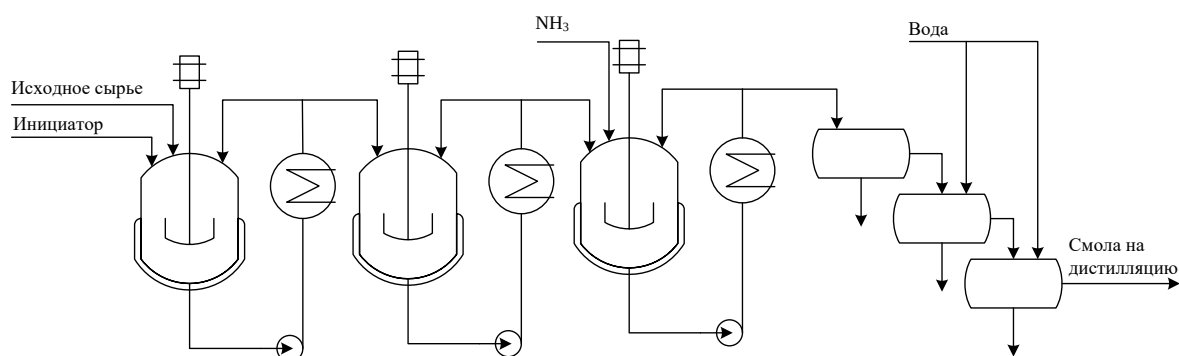


Рисунок 1.6 - Принципиальная схема изотермической полимеризации в каскаде реакторов

Типичный пример производственного процесса в каскаде двух реакторов смешения приведен на рисунке 5. В первый реактор подается заданное количество

исходной смеси мономеров известной концентрации с температурой 45°C. Технологическая схема работает под давлением до 0,98-1,08 МПа. Общее время реакции составляет около 4 часов.

Полимерный раствор из второго реактора каскада направляется на стадию нейтрализации (деактивации иницирующей системы) газообразным аммиаком, а затем в систему отстойников, в которых реакционная масса промывается водой. После отстаивания раствор смолы поступает на дальнейшие стадии обработки (дистилляция и т. д.).

К исходному сырью могут быть добавлены сомомеры, такие как изобутен, бутадиен, метилбутены или стиролы, что позволяет получать модифицированные смолы с заранее заданными свойствами. На стадии окончательной паровой дистилляции путем удаления олигомеров с низкой молекулярной массой может регулироваться точка размягчения смолы.

Обработка реакционной массы аммиаком относится к стадии обрыва цепи или деактивации активных центров. Кроме аммиака в качестве нуклеофилов используются амины, спирты, щелочи или просто вода, например, водный раствор гидроксида натрия (15-20%), раствор соды (15-17%), гидроксид кальция в виде твердого вещества или суспензии, известняка, перегретый пар. Деактивация может проводится периодически или непрерывно, в зависимости от типа процесса. Полученную НПС отделяют от дезактивированной реакционной массы методом отстаивания, фильтрации и др.

1.11.3 Деактивация катализатора

После синтеза катализатор необходимо нейтрализовать и выделить из реакционной смеси. В нее добавляют вещество, обладающее нуклеофильными свойствами, в случае с твердым AlCl_3 или жидких комплексов на его основе это

может быть водный раствор щелочи, известковое молоко, спиртовой аммиак, спирт и т.п. [3, 14, 41, 112, 113]. Преобладающий способ нейтрализации, наиболее часто встречающийся в патентах, это нейтрализация 10-30% раствором гидроксида натрия, однако образующийся гидроксид алюминия способен проявлять коагулирующие свойства и в момент нейтрализации образовывать белый творожистый осадок, который авторы патента [114] упоминают как «мульму». Для решения подобной проблемы авторы предлагают нейтрализацию прореагировавшей среды меньшим количеством щелочи и упоминают об 3-6% растворе щелочи который добавляется в количестве 1:0,1-0,25 к продуктам алкилирования.

После деактивации раствор смолы промывают водой, отгоняют непрореагировавшие продукты. Этап нейтрализации катализатора сильно усложняет технологическую схему производства. Отработанный раствор катализатора является вредным отходом, поэтому современные технологии стараются сократить количество сточных вод. В случае использования твердых катализаторов на основе $AlCl_3$ или его твердых каталитических комплексов выделение катализатора возможно за счет центрифугирования или за счет обычного фильтрования. В данном случае отход будет представлять отработанный катализатор, который проще в утилизации [9].

Для удаления жидкого эфирата трёхфтористого бора при использовании катализаторов на основе трифтората бария авторы [3] предлагают добавлять гидроксид кальция. Данный метод позволяет снизить количество вредных отходов производства при использовании жидких комплексов на основе трехфтористого бора.

В периодических процессах реакционная масса перед разделением, например, методом дистилляции, собирается и хранится в промежуточных емкостях. Учитывая, что полученные полимеризаты очень чувствительны к воздействию окислителей, аппараты технологической схемы должны быть

выполнены из высококачественных антикоррозийных материалов и снабжены азотным дыханием с минимальным содержанием кислорода. Иногда в реакционную массу необходимо добавлять антиоксиданты, до минимума сокращать сроки хранения продуктов.

1.11.4 Выделение готового продукта

Полимеризаты, содержащие обычно 40-50% насыщенных углеводородов в смеси с низкомолекулярными полимерами (олигомерами), разделяют дистилляцией.

Для очистки полимера от непрореагировавших исходных веществ используется стандартная вакуумная дистиляция. Она может быть дополнена отгонкой с острым паром, особенно, если нужно отогнать легкие олигомеры. На этом этапе температуру размягчения конечной смолы можно регулировать путем отгонки определенных количеств олигомеров. Кроме того, важность отгонки этих относительно низкокипящих веществ определяется тем, что остающиеся олигомеры действуют как смягчающие агенты (внутренние пластификаторы) и могут понижать температуру размягчения до неприемлемого уровня. Кроме того, низкокипящие олигомеры имеют характерный интенсивный запах, что бывает неприемлемо при использовании НПС, например, в горячих расплавах.

Выделенные олигомеры с низкой молекулярной массой могут быть использованы для получения смол с низкими температурами размягчения путем их смешивания при контролируемых условиях с твердыми смолами для использования там, где запах не имеет значения.

Товарная смола затаривается в барабаны в виде чешуек или мелких гранул.

Характеристики некоторых смол из нефтяной фракции C_5 , полученных на описанной технологической схеме, приведены в таблице 1.7.

Таблица 1.7 - Характеристики НПС из нефтяной фракции С₅

Тип смолы	Температура размягчения, °С (кольцо и шарик)	Цвет по Гарднеру
Немодифицированные смолы С ₅		
Обычные смолы	100	5-7
Улучшенные смолы	95	5-7
Смолы высшего качества	80-100	3,5-5
Модифицированные смолы С ₅		
ЦПД модифицированные	115	5
С ₉ модифицированные	до 90 (жидкие)	5-9
ЦПД/С ₉ модифицированные	95	3

Вывод из литературного обзора

В научно-технической литературе имеется разрозненная и достаточно общая информация о технологических схемах синтеза НПС, выбрать оптимальные условия, наиболее активные, селективные и стабильные катализаторы не представляется возможным. Кроме того, технологические особенности синтеза рассматриваются компаниями производителями как коммерческая тайна и невозможно найти в доступной литературе подобную информацию [14]. Это же относится к сведениям по влиянию различных технологических параметров (температуры, времени контакта, состава сырья и т.п.) на характеристики смолы.

В литературе очень мало информации касательно термического и иницирующего процесса. Однако данные способы олигомеризации могут быть

привлекательными при масштабировании в большое производство. Кроме того, информация о данных процессах поможет лучше понять химизм процесса.

Следовательно, необходимо исследовать процессы термической, инициированной и каталитической полимеризации, выявить особенности каждого синтеза и определить, как те или иные параметры процесса влияют на качество получаемой продукции. На основании проведенных экспериментов предложить технологию получения АНПС.

2. Методики проведения экспериментов

2.1 Сырье для проведения синтезов

Синтез алифатических нефтеполимерных смол проводился на «Фракции С5 (негидрированная)» (ТУ19.20.32-212-05766801-2019), производимый ПАО «Нижнекамскнефтехим» (таблица 2.1). Концентрация воды в исходной смеси составляла 380 ppm, согласно результатам определения методом Фишера. Дополнительная осушка сырья протекала с использованием силикагеля, который добавлялся к сырью в количестве 5% масс и выдерживался в течение 12 часов. Концентрация воды в осушенном сырье составляла 110 ppm.

Таблица 2.1 - Состав продукта «Фракция С5 (негидрированная)» ПАО «Нижнекамскнефтехим»

Компонент	Содержание, % масс
Изопентан	0,16
Пентен-1	0,04
Изопентен-2	0,04
Пентан	0,18
Изопрен	1,28
<i>Цис</i> -пентен-2	0,06
<i>Транс</i> -пентадиен-1,3	44,43
<i>Цис</i> -пентадиен-1,3	28,94
Циклопентан	1,36
Циклопентен	20,93
Другие компоненты	2,58

Для проведения каталитического процесса использовались органические растворители: о-ксилол, толуол, кумол, бензол и мезителен. Все реактивы соответствовали квалификации х.ч. В качестве реагента для получения комплекса

Густавсона использовался безводный хлористый алюминий и газообразный хлористый водород.

2.2 Методика проведения опытов по синтезу нефтеполимерной смолы

2.2.1 Термическая полимеризация

Термический синтез АНПС проводился в периодических условиях в стальном автоклаве объемом 150 мл (рисунок 2.1). Реактор оснащен гильзой для термопары, манометром для измерения давления, клапаном для сброса давления и магнитной мешалкой для перемешивания реакционной массы. Для нагрева реактор был помещен в керамический обогревающий кожух. Скорость разогрева регулировалась комплектом приборов в составе одноканального программируемого измерителя-регулятора температуры ТРМ-101 (ООО «ОВЕН»), внешнего реле и лабораторного автотрансформатора. Охлаждение проводилось за счет помещения реактора в ледяную воду.

В реактор загружалась 75 г пипериленовой фракции. Промежуточным продуктом в синтезе смолы термической полимеризацией является димерная фракция, которая состоит из 6 собственно димеров пиперилена (до 80% масс. от общего количества) и еще нескольких неиндефицированных компонентов. В основном образуются четыре шестичленных и два восьмичленных циклических димера, каждый из которых имеет различные геометрические изомеры (рисунок 1.1) Для изучения химических превращений промежуточных продуктов использовалась димерная фракция, которая получалась при термических синтезах. Состав димерной фракции незначительно изменялся в зависимости от температуры синтеза.

Конверсию пиперилена (X), селективности образования смолы и димеров (S_i), выход продукта рассчитывали по уравнениям (1) – (3).

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

$$S_i = \frac{m_i(\text{прод})}{m(\text{исх}) - m(\text{ост})} \cdot 100\% \quad (2)$$

$$\text{Выход}_i = X \cdot S_i, \quad (3)$$

где $m(\text{исх})$ – исходная масса пиперилена, г,

$m(\text{ост})$ – масса пиперилена, не вступившего в реакцию, г,

$m_i(\text{прод})$ – масса полученной смолы или димеров, г.

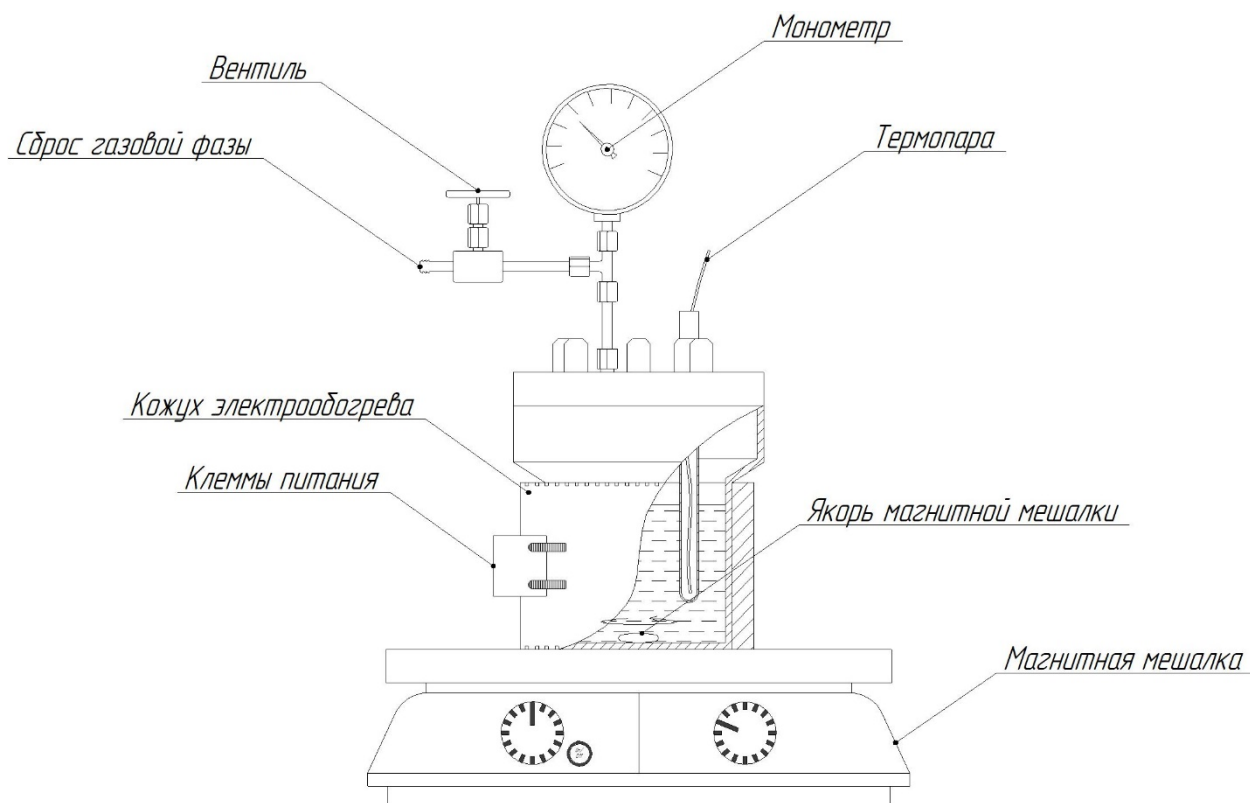


Рисунок 2.1 - Лабораторная установка по проведению термической полимеризации пипериленовой фракции

2.2.2 Выделение АНПС, полученной методом термической полимеризации

Жидкие продукты реакции, содержащие непрореагировавшее сырье, димеры пиперилена и собственно алифатическую смолу C_5 , подвергали вначале простой перегонке до достижения в кубе температуры $110^{\circ}C$. При этом отгонялись непрореагировавшие компоненты исходного сырья. Затем при подаче острого пара при температуре $110-150^{\circ}C$ из смолы отгонялись димеры пиперилена и другие продукты его конденсации с непредельными соединениями, содержащимися в исходном сырье.

В расчет брались синтезы, в которых материальный баланс сходил не хуже 95%.

2.3 Иницированная полимеризация

Эксперименты проводили в стальном автоклаве в непрерывном режиме (рисунок 2.2). Реактор оснащен механической мешалкой, гильзой для термопары, манометром для измерения давления, кожухом электрообогрева, а также штуцерами для непрерывного ввода сырья и инициатора, а также для выхода продуктов реакции. Подача смеси сырья и инициатора проводилась с помощью плунжерного насоса. Рабочий объем реактора составлял 120 мл. Эксперименты, проведенные при скорости вращения мешалки 600 и 1200 об/мин, показали, что интенсивность перемешивания реакционной массы не влияет на конверсию исходных реагентов и селективность образования продуктов реакции. Экспериментально было показано, что при прочих равных условиях увеличение давления в системе с помощью подачи азота не приводит к изменению конверсии сырья, селективностей образования продуктов реакции и свойств образовавшейся смолы.

Эксперименты по иницированному синтезу алифатических нефтеполимерных смол проводили в интервале температур 110–170°C в непрерывном режиме. Опыт начинался с заполнения реактора заданным количеством пипериленовой фракции и его нагревом до температуры опыта. Время разогрева реактора в среднем составляло 16–20 мин. Температура синтеза регулировалась комплектом приборов в составе одноканального программируемого измерителя-регулятора температуры ТРМ-101 (ООО «ОВЕН»), внешнего реле и лабораторного автотрансформатора.

Отгон полученной реакционной массы и расчет конверсии, селективности и выхода продуктов осуществились способом, аналогичным описанному в разделе 2.2.

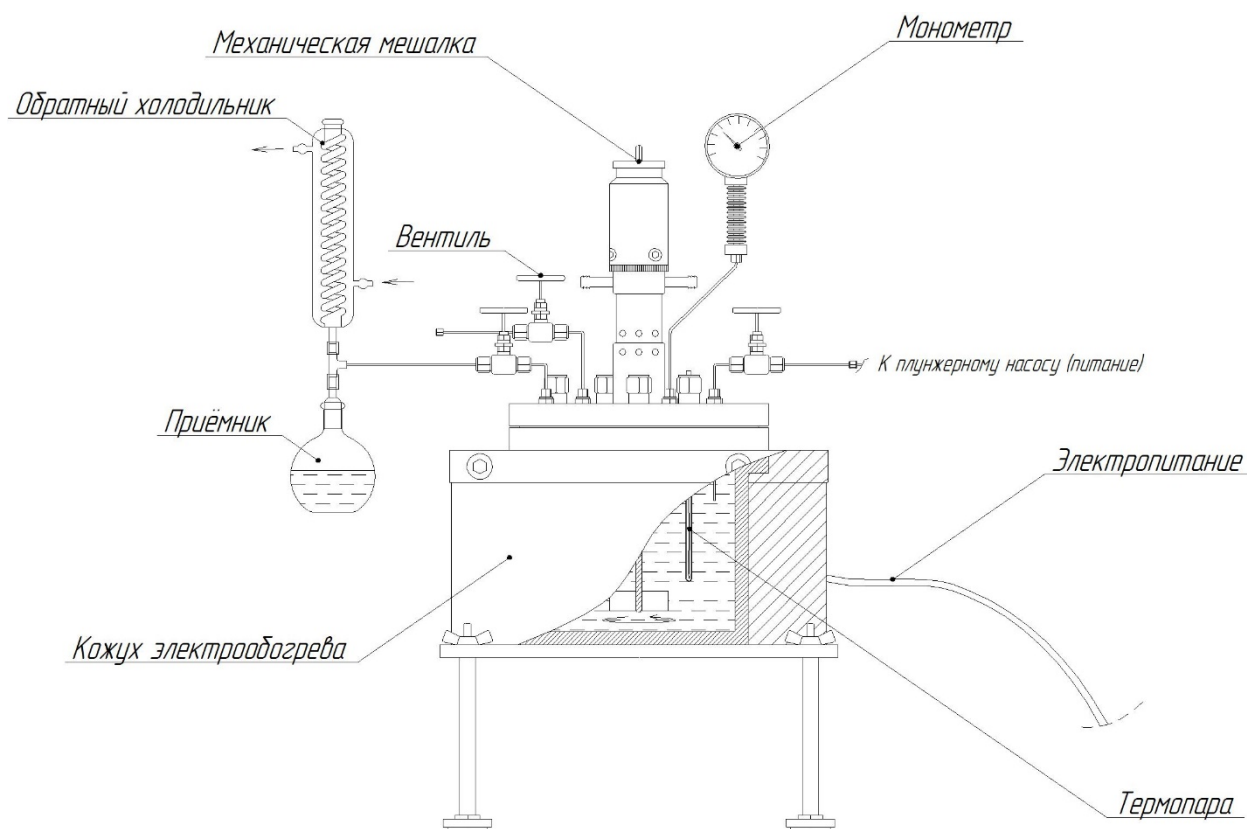


Рисунок 2.2 - Лабораторная установка по проведению иницированной полимеризации пипериленовой фракции

2.4 Каталитическая полимеризация

2.4.1 Приготовление катализатора

В качестве катализатора использовался комплекс Густавсона в состав которого входил AlCl_3 безводный, о-ксилол, хлористый водород [115]. Образование комплекса, происходит за счет взаимодействия двух молекул хлористого алюминия, одной молекулы хлористого водорода и двух молекул о-ксилола. Ароматическое соединение при этом принимает на себя протон водорода, а анион хлора присоединяется к хлористому алюминию. В экспериментах был использован комплекс Густавсона, состав которого приведен таблице 2.2. Подобный состав так же предложен сотрудниками Казанского университета [116].

Катализатор готовился смешением хлористого алюминия и о-ксилола в мольном соотношении 1:1. Через полученную суспензию при перемешивании пропускали газообразный хлористый водород до полного растворения хлористого алюминия (таблица 2.2). Полученный катализатор имел следующее мольное соотношение компонентов $\text{AlCl}_3:\text{HCl}:(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4 = 1,94 : 1 : 2$

Таблица 2.2 - Состав комплекса Густавсона, используемого в работе

	AlCl_3	HCl	о-ксилол
Массовая доля компонента, %	51.0	7.2	41.8

2.4.2 Проведение экспериментов

Эксперименты по каталитической полимеризации проводились в непрерывном режиме в стеклянном реакторе, снабженным рубашкой для поддержания постоянной температуры, гильзой для термопары, каналами подвода сырья и катализатора, обратным холодильником, охлаждаемым теплоносителем с

температурой минус 20°C (рисунок 2.3). Катализатор дозировался с помощью шприцевого насоса, смесь сырья и растворителя дозировалась с помощью перистальтического насоса. Количество растворителя составляло 50 % масс к поданному сырью. Для устранения застоев на линии подачи катализатора на линию дополнительно подавали ток азота с подачей 20 мл/мин. Температура в реакторе поддерживалась с помощью термостата. Температура синтеза варьировалась от 10°C до 60°C, время синтеза составляло от 0,3 до 4,5 ч, концентрация каталитического комплекса в реакционной смеси изменялась от 0,16 до 2,5 % масс. Продукты реакции выводились через боковой штуцер и поступали в колбу с раствором соляной кислоты для дезактивации катализатора. После нейтрализации полученную смесь разделяли в делительной воронке и дополнительно промывали 2% масс. раствором соляной кислоты, а затем водой. Это обеспечивало удаление катализатора из продуктов реакции. В расчет брали опыты, материальный баланс которых сходил не хуже 95%. Проведенные эксперименты по определению влияния скорости перемешивания показали, что в синтезах свойства смолы, конверсия сырья и селективности продуктов не изменялись при скорости вращения мешалки более 800 об/мин. Все дальнейшие синтезы мы проводили при скорости вращения мешалки 1000 об/мин.

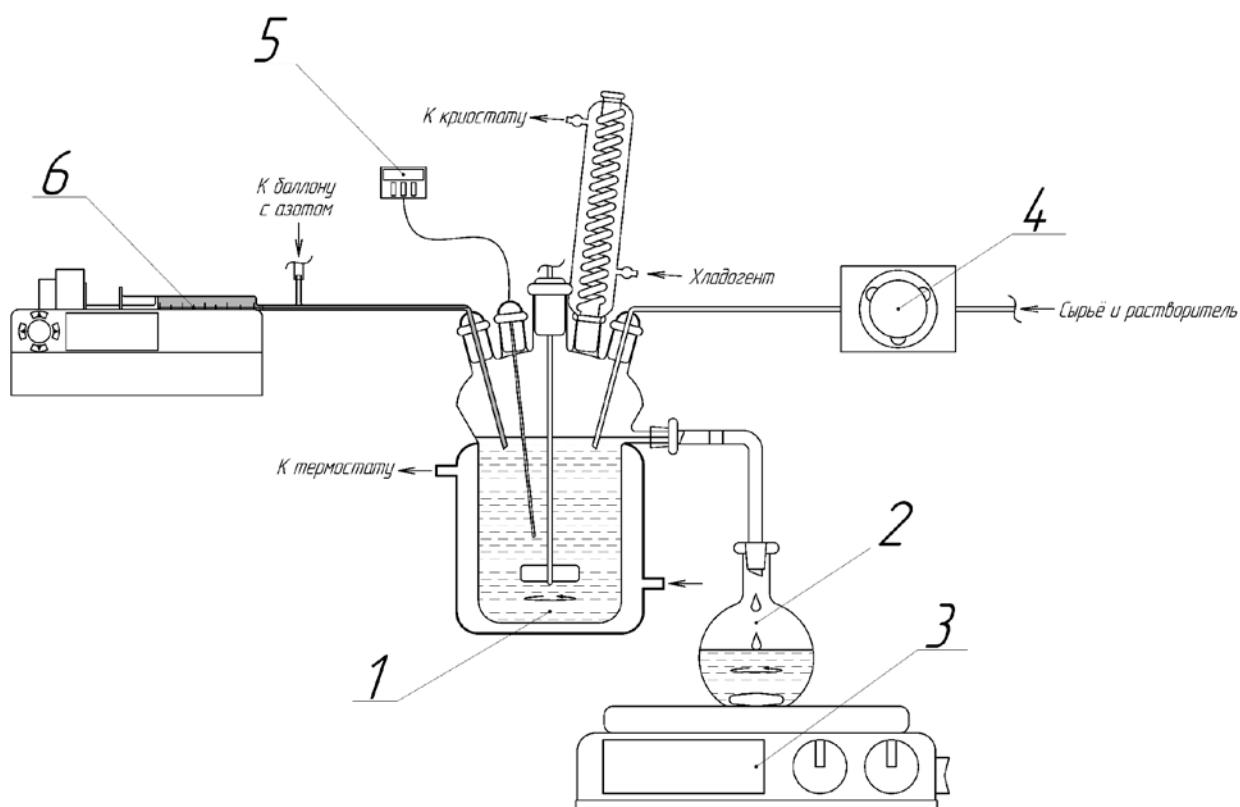


Рисунок 2.3 - Установка получения АНПС методом каталитической полимеризации, где 1 – реактор, 2 – приемник/нейтрализатор, 3 – магнитная мешалка, 4 – перистальтический насос, 5 – ТРМ и подключенная к нему термопара, 6 – шприцевой дозатор

2.4.3 Выделение АНПС, полученной методом каталитической полимеризации

Реакционная масса, содержащая непрореагировавшее сырьё, растворитель, полученную смолу и промежуточные продукты (низкомолекулярные олигомеры) подвергалась отгонке с острым паром. Затем разгонка велась при температуре до 240°C, при которой отгонялись растворитель, непрореагировавшее сырьё и низкомолекулярные олигомеры. Далее разгонку вели под вакуумом 8 кПа (60 мм рт. ст.)

2.5 Методики анализа свойств АНПС

2.5.1 Цветность смолы

Цветность смолы определялась по госту 19266-79. Сущность метода заключается в сравнении 50% раствора смолы в толуоле с «палитрой» - цветовой гаммой выбранного метода. В нашем случае мы сравнивали цветность со шкалой Гарднера.

2.5.2 Молекулярные массы смолы

Средневесовую и среднечисловую молекулярные массы определяли с помощью гелепроникающей хроматографии на приборе Agilent 1280 Infinity II с дифференциальным рефрактометром (тетрагидрофуран х.ч. в качестве растворителя, скорость потока 0.3 мл·мин⁻¹).

2.5.3 Непредельность смолы

Непредельность (ненасыщенность) полученных смол определялась с помощью йодного числа по госту 2070-82. Сущность метода заключается в приготовлении раствора смолы известной массы с йодом и без смолы с той же концентрацией йода. Оба образца оставляли на сутки в темноте и далее титровали раствором тиосульфата натрия 0,1Н.

Йодное число (х) рассчитывается по формуле:

$$x = \frac{(V - V_1) \cdot F \cdot 0,01269}{m} \cdot 100, \text{ где}$$

V – объем тиосульфата натрия, потребовавшегося на титрование холостого опыта,

V_1 – объем тиосульфата натрия, потребовавшегося на титрование образца со смолой,

F – фактор раствора тиосульфата натрия,

m – масса испытуемой смолы.

2.5.4 Вязкость смолы

В ходе исследований определялась динамическая вязкость полученных смол. Образцы исследовались на ротационном реометре TA Instruments DHR-2 с использованием измерительного узла конус-плоскость (диаметр конуса 25 мм и угол между конической поверхностью и плоскостью – 2°). Кривые течения образцов получали при комнатной температуре 27°C в режиме ступенчатого повышения скорости сдвига 0.0001-1000 с-1.

2.5.5 Температура размягчения смолы

Температуру размягчения определялась с помощью метода кольца и шара ГОСТ - 33402-2015 (рисунок 2.4). В емкость с теплоносителем, имеющим высокую температуру кипения, на платформу, погруженную в теплоноситель, помещаются два кольца с затвердевшей смолой. На каждое кольцо помещают металлический шарик, который под действием сил тяжести при полном размягчении смолы попадает на металлическую подставку. С момента, когда первый шарик коснется подставки, до момента опускания второго фиксируется температура в аппарате. Именно этот диапазон будет являться температурой размягчения образца смолы.

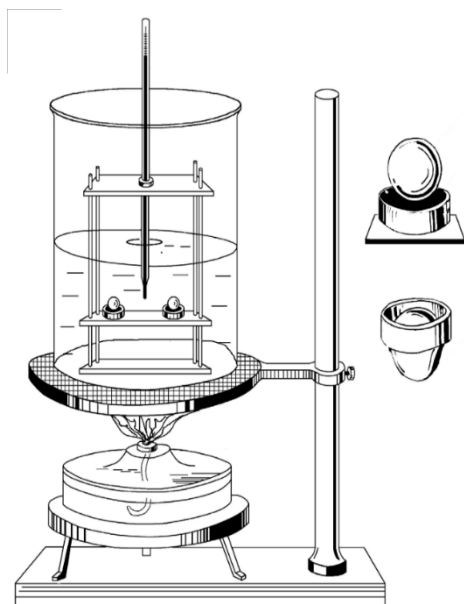


Рисунок 2.4 - Установка «Кольцо и Шар»

2.6 Методика анализа исходного сырья и низкомолекулярных продуктов

Исходное сырье, и жидкие продукты реакции анализировали на газовом хроматографе «Цвет 800» с пламенно-ионизационным детектором с использованием капиллярной колонки Zebron ZB-1 100×0,25×0,5.

Газообразные продукты реакции анализировали на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М» с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой, HP-Plot Al₂O₃/KCl, 50×0.32×8.

3. Экспериментальная часть

3.1. Термическая полимеризация

3.1.1. Изменение состава реакционной смеси при выходе реактора на заданный температурный режим

При проведении синтеза первые 20 минут происходил, нагрев реактора до заданных температур. Изменение состава реакционной массы представлены в таблица 3.1.1.

Таблица 3.1.1 - Состав реакционной массы после выхода на рабочий режим

Температура синтеза, °С	240	280	320
Изопентан, %масс	0,14	0,14	0,14
Пентен-1, %масс	0,04	0,04	0,04
Изопентен, %масс	0,01	0,02	0,02
Пентан, %масс	0,09	0,12	0,11
Изопрен, %масс	0,31	0,16	0,09
Цис-2-пентен, %масс	0,03	0,02	0,02
Транс -1,3 - пентадиен, %масс	19,30	15,38	3,31
Цис- 1,3 - пентадиен, %масс	16,55	16,21	3,88
Циклопентан, %масс	0,12	0,12	0,18
Циклопентен, %масс	18,73	20,94	15,02
Другие компоненты, %масс	1,86	2,25	2,19
Димеры, %масс	35,20	38,76	62,32
Смола, %масс	7,62	5,84	12,68

3.1.2. Влияние времени реакции на синтез смолы при 240°С

Для определения влияния времени реакции на результативность процесса были проведены синтезы при температуре 240°С в течении 8 часов. Состав реакционной смеси представлен в таблице 3.1.2.

Таблица 3.1.2 - Влияние времени реакции на состав реакционной массы при температуре 240°C

Время синтеза, ч	2	4	6	8
Изопентан, %масс	0,14	0,14	0,15	0,14
Пентен-1, %масс	0,04	0,02	0,01	0,01
Изопентен, %масс	0,02	0,01	0	0
Пентан, %масс	0,11	0,11	0,11	0,11
Изопрен, %масс	0,10	0,05	0,03	0,03
Цис-2-пентен, %масс	0,04	0,01	0,01	0,01
Транс -1,3 - пентадиен, %масс	3,46	1,62	0,64	0,68
Цис- 1,3 - пентадиен, %масс	3,61	1,50	0,53	0,53
Циклопентан, %масс	0,17	0,17	0,17	0,17
Циклопентен, %масс	18,98	12,03	6,96	7,20
Другие компоненты, %масс	2,15	2,14	2,14	2,16
Димеры, %масс	51,88	61,13	67,92	66,45
Смола, %масс	19,30	21,07	21,33	22,51

3.1.3. Влияние времени реакции на синтез смолы при 280°C

Для определения влияния времени реакции на результативность процесса были проведены синтезы при температуре 280°C в течении от 0 до 24 часов. Состав реакционной смеси при выходе на режим представлен в таблице 3.1.3.

Таблица 3.1.3 - Влияние времени реакции на состав реакционной массы при температуре 280°C

Время синтеза, ч	2	4	8	16	24
Изопентан, %масс	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15
Пентен-1, %масс	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02
Изопентен, %масс	0,01	0,02	0	0	0,02
Пентан, %масс	0,11	0,12	0,12	0,12	0,12
Изопрен, %масс	0,07	0,07	0,08	0,07	0,10
Цис-2-пентен, %масс	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03
Транс -1,3 - пентадиен, %масс	1,93	0,53	1,24	0,85	0,41
Цис- 1,3 - пентадиен, %масс	0,97	0,75	0,56	0,38	0,10
Циклопентан, %масс	0,17	0,17	0,03	0,17	0,17
Циклопентен, %масс	15,64	14,32	13,63	11,64	11,16
Другие компоненты, %масс	2,19	2,22	1,95	2,20	2,22
Димеры, %масс	57,25	58,70	58,65	57,31	56,52
Смола, %масс	21,46	22,89	23,55	27,07	28,98

3.1.4 Влияние температуры реакции на синтез смолы

Для определения влияния температуры реакции на результативность процесса были проведены синтезы в температурном диапазоне 240–320°C. Время реакции 2 часа. Состав реакционной смеси при выходе на режим представлен в таблице 3.1.4.

Таблица 3.1.4 - Изменение состава реакционной массы при синтезах, проведенных при разной температуре

Температура синтеза, °C	240	260	280	300	320
Изопентан, %масс	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14
Пентен-1, %масс	0,04	0,26	0,03	0,03	0,03
Изопентен, %масс	0,02	0	0,01	0,01	0,01
Пентан, %масс	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
Изопрен, %масс	0,10	0,07	0,07	0,09	0,18
Цис-2-пентен, %масс	0,04	0,01	0,03	0,03	0,06
Транс -1,3 - пентадиен, %масс	3,46	2,5	1,93	1,57	1,32
Цис- 1,3 - пентадиен, %масс	3,61	0,9	0,97	0,71	0,64
Циклопентан, %масс	0,17	0,17	0,17	0,17	0,01
Циклопентен, %масс	18,98	18,19	15,64	14,34	9,70
Другие компоненты, %масс	2,15	2,15	2,19	2,18	2,19
Димеры, %масс	51,88	56,36	57,25	57,55	57,15
Смола, %масс	19,30	19,14	21,46	23,07	28,46

3.2 Иницированная полимеризация

3.2.1 Влияние температуры реакции на синтез смолы

Для определения влияния температуры реакции на результативность процесса были проведены синтезы в непрерывном режиме с временем контакта 1 час, в температурном диапазоне 110–170°C, концентрацией ди-трет-бутилпероксид равной 1,5%масс. Состав реакционной смеси при выходе на режим представлен в таблице 3.2.1.

Таблица 3.2.1 - Изменение состава реакционной массы в зависимости от температуры процесса

Температура синтеза, °C	110	130	140	150	160	170
Изопентан, %масс	1,75	0,11	0,18	0,17	0,19	0,08
Пентен-1, %масс	0,67	0,01	0,05	0,03	0,04	0,01
Изопентен, %масс	0,16	0,01	0,02	0,01	0,02	0
Пентан, %масс	1,43	0,04	0,08	0,06	0,09	0,04
Изопрен, %масс	5,14	0,56	0,76	0,56	0,52	0,24
Цис-2-пентен, %масс	0,09	0	0	0	0	0
Транс -1,3 - пентадиен, %масс	50,93	32,31	34,78	36,18	33,34	16,21
Цис- 1,3 - пентадиен, %масс	17,56	19,79	24,43	20,24	18,13	9,01
Циклопентан, %масс	0,14	0,14	0,19	0,15	0,19	0,08
Циклопентен, %масс	15,35	15,38	15,94	19,72	19,69	9,69
Другие компоненты, %масс	1,35	1,57	1,96	1,87	1,91	0,96
Димеры, %масс	0,33	6,32	3,06	3,66	4,24	21,30
Смола, %масс	3,61	22,27	17,94	17,11	21,54	42,33
Инициатор, %масс	1,49	1,49	0,61	0,24	0,1	0,05

3.2.2 Влияние концентрации инициатора на синтез смолы

Для определения влияния концентрации инициатора на результативность процесса были проведены синтезы с временем контакта 1 час, при температуре 150°C, с концентрацией инициатора от 1,5 до 3,5%масс. Состав реакционной смеси при выходе на режим представлен в таблице 3.2.2.

Таблица 3.2.2 - Изменение состава реакционной массы в зависимости от концентрации инициатора

Концентрация инициатора, %	1,5	2	2,5	3	3,5
Изопентан, %масс	0,17	0,17	1,87	0,19	1,55
Пентен-1, %масс	0,03	0,03	0,72	0,04	0,47
Изопентен, %масс	0,01	0,01	0,16	0,01	0,07
Пентан, %масс	0,06	0,05	1,53	0,07	1,02
Изопрен, %масс	0,56	0,54	3,23	0,54	2,10
Цис-2-пентен, %масс	0	0	0,05	0	0,07
Транс -1,3 - пентадиен, %масс	36,18	35,65	38,76	35,42	36,11
Цис- 1,3 - пентадиен, %масс	20,24	19,58	11,77	15,07	11,84
Циклопентан, %масс	0,15	0,15	0,15	0,18	0,13
Циклопентен, %масс	19,72	19,58	13,85	19,73	15,05
Другие компоненты, %масс	1,87	1,85	1,24	1,94	1,34
Димеры, %масс	3,66	3,25	1,20	1,03	3,29
Смола, %масс	17,11	18,83	24,94	25,33	25,84
Инициатор, %масс	0,24	0,31	0,53	0,45	1,12

3.3 Каталитическая полимеризация

3.3.1 Влияние растворителя на синтез смолы

Для определения влияния растворителя на результативность процесса были проведены синтезы с временем контакта 1,7 ч., при температуре 22°C, с концентрацией каталитического комплекса 5%масс. Состав реакционной смеси при выходе на режим представлен в таблице 3.3.1.

Таблица 3.3.1 - Изменение состава реакционной массы в зависимости от растворителя

	Кумол	О-Ксилол	Толуол	Мезитилен	Бензол
Растворитель, %масс	48,04	47,11	47,61	46,21	47,52
AlCl ₃ , %масс	2,47	2,61	2,54	2,79	2,69
HCl, %масс	0,34	0,39	0,36	0,42	0,40
Смола, %масс	39,04	47,28	46,52	46,28	46,76
Нераст. полимер, %масс	3,77	0	0	0	0
Изопентан, %масс	0,51	0,41	0,12	0,26	0,20
Пентен-1, %масс	0	0	0	0	0
Изопентен, %масс	0	0	0	0	0
Пентан, %масс	1,15	0,89	0,32	0,58	0,47
Изопрен, %масс	0,04	0,03	0,01	0,02	0,01
Ц-2-пентен, %масс	0,02	0,01	0	0	0
Тр-1,3-ПД, %масс	0,23	0,03	0,01	0	0
Цис-1,3-ПД, %масс	0,01	0,01	0	0	0
Циклопентан, %масс	0	0	0	0	0
Циклопентен, %масс	1,07	0,36	0,16	0,15	0,20
п-Ксилол, %масс	0,65	0	0,57	0,63	0,49
о-Ксилол, %масс	0,50	0	0,37	0,33	0,24
Низкомолекулярные олигомеры, %масс	1,20	0,25	1,10	1,96	0,62
Другие компоненты, %масс	0,96	0,62	0,31	0,37	0,40

3.3.2 Влияние концентрации воды в реакционной массе на синтез смолы

Для определения влияния концентрации воды в сырье на результативность процесса были проведены синтезы при температуре 40°C в о-ксилоле, как растворителе, с концентрацией каталитического комплекса 2 %масс с временем контакта 1.6 ч., с концентрацией воды от 108,7 до 460,9 ppm. Состав реакционной смеси при выходе на режим представлен в таблице 3.3.2.

Таблица 3.3.2 - Изменение состава реакционной массы в зависимости от концентрации воды в сырье

Концентрация воды, ppm	108,7	170,9	248	314,6	460,9
Ксилол, %масс	45,16	49,88	51,01	48,59	50,28
AlCl ₃ , %масс	1,01	0,90	1,05	1,04	0,89
HCl, %масс	0,15	0,13	0,16	0,14	0,13
Смола, %масс	49,33	40,72	37,85	23,65	13,52
Нераст.полимер, %масс	0	0	0	0	0
Изопентан, %масс	0,31	0,54	0,52	1,00	0,67
Пентен-1, %масс	0	0,18	0,20	0	0,35
Изопентен, %масс	0	0	0	0	0,04
Пентан, %масс	0,72	1,03	0,95	2,20	1,28
Изопрен, %масс	0,04	0,42	0,52	1,10	2,24
Ц-2-пентен, %масс	0,01	0,04	0,03	0,07	0,07
Тр-1,3-ПД, %масс	0,12	0,98	1,73	9,49	15,12
Цис-1,3-ПД, %масс	0,12	0,72	1,16	4,64	6,63
Циклопентан, %масс	0,01	0,02	0,02	0,17	0,05
Циклопентен, %масс	0,66	2,28	2,80	5,96	6,83
Низкомолекулярные олигомеры, %масс	1,80	1,39	1,31	0,79	0,89
Другие компоненты, %масс	0,56	0,77	0,69	1,16	1,01

3.3.3 Влияние концентрации катализатора на синтез смолы

Для определения влияния концентрации катализатора на результативность процесса на осушенном сырье были проведены синтезы при температуре 40°C в оксилоле, как растворителе, с временем контакта 0,29 ч., с концентрацией каталитического комплекса от 1,95 до 0,3 %масс. Состав реакционной смеси при выходе на режим представлен в таблице 3.3.3.

Таблица 3.3.3 - Изменение состава реакционной массы в зависимости от концентрации каталитического комплекса на осушённом сырье

Концентрация катализатора, %масс	1,95	0,84	0,65	0,3
Ксилол, %масс	46,74	49,00	49,38	48,19
AlCl ₃ , %масс	1,01	0,44	0,33	0,16
HCl, %масс	0,15	0,06	0,05	0,02
Смола, %масс	48,33	30,02	12,71	3,10
Нераст.полимер, %масс	0	0	0	0
Изопентан, %масс	0,19	0,65	0,80	0,88
Пентен-1, %масс	0	0,31	0,04	0,47
Изопентен, %масс	0	0,03	0	0,09
Пентан, %масс	0,49	0,62	1,57	1,52
Изопрен, %масс	0,03	1,29	2,64	3,30
Ц-2-пентен, %масс	0,01	0,06	0,06	0,19
Тр-1,3-ПД, %масс	0,05	7,13	15,71	23,98
Цис-1,3-ПД, %масс	0,08	3,75	7,09	8,73
Циклопентан, %масс	0,01	0,04	0,06	0,35
Циклопентен, %масс	0,55	5,13	7,27	7,54
Низкомолекулярные олигомеры, %масс	1,91	0,59	0,66	0,38
Другие компоненты, %масс	0,45	0,88	1,63	1,10

3.3.4 Влияние температуры реакции на синтез смолы

Для определения влияния температуры реакции на результативность процесса на осушенном сырье были проведены синтезы в о-ксилоле, как растворителе, с временем контакта 0,29 ч., с концентрацией каталитического комплекса от 0,76 %масс, в температурном диапазоне от 20 до 60°C. Состав реакционной смеси при выходе на режим представлен в таблице 3.3.4.

Таблица 3.3.4 - Изменение состава реакционной массы в зависимости от температуры реакции на осушенном сырье

Температура синтеза,	20	30	40	50	60
Ксилол, %масс	49,54	49,10	48,70	48,12	48,95
AlCl ₃ , %масс	0,39	0,39	0,40	0,41	0,40
HCl, %масс	0,06	0,61	0,06	0,06	0,06
Смола, %масс	14,90	17,80	21,50	25,22	28,84
Нераст.полимер, %масс	0	0	0	0	0
Изопентан, %масс	0,92	0,76	0,84	0,71	0,74
Пентен-1, %масс	0,44	0,41	0,37	0,35	0,02
Изопентен, %масс	0,04	0,04	0,03	0,03	0
Пентан, %масс	1,50	1,27	1,29	1,26	1,28
Изопрен, %масс	2,49	2,19	1,81	1,67	1,36
Ц-2-пентен, %масс	0,06	0,06	0,02	0,07	0,14
Тр-1,3-ПД, %масс	14,93	12,36	11,62	9,65	6,73
Цис-1,3-ПД, %масс	6,52	6,04	5,41	4,91	3,85
Циклопентан, %масс	0,05	0,05	0,04	0,05	0,04
Циклопентен, %масс	6,62	6,69	6,29	6,11	5,72
Низкомолекулярные олигомеры, %масс	0,44	0,45	0,06	0,51	0,54
Другие компоненты, %масс	1,10	1,78	1,56	0,87	1,33

3.3.5 Влияние времени контакта на синтез смолы

Для определения влияния времени контакта на результативность процесса на осушенном сырье были проведены синтезы в о-ксилоле, как растворителе, с концентрацией каталитического комплекса от 0,84 %масс, при температуре 40°C с временем контакта от 0,29 до 1,33 ч. Состав реакционной смеси при выходе на режим представлен в таблице 3.3.5.

Таблица 3.3.5 - Изменение состава реакционной массы в зависимости от времени контакта на осушённом сырье при концентрации катализатора 0,84 %масс.

Время контакта, ч	0,29	1,33
Ксилол, %масс	49	46,63
AlCl ₃ , %масс	0,44	0,45
HCl, %масс	0,06	0,06
Смола, %масс	30,02	44,66
Нераст.полимер, %масс	0	0
Изопентан, %масс	0,65	0,63
Пентен-1, %масс	0,31	0,21
Изопентен, %масс	0,03	0
Пентан, %масс	0,62	1,21
Изопрен, %масс	1,29	0,39
Ц-2-пентен, %масс	0,06	0,04
Тр-1,3-ПД, %масс	7,13	0,74
Цис-1,3-ПД, %масс	3,75	0,60
Циклопентан, %масс	0,04	0,02
Циклопентен, %масс	5,13	2,26
Низкомолекулярные олигомеры, %масс	0,59	1,26
Другие компоненты, %масс	0,88	0,84

Для определения влияния времени контакта на результативность процесса на осушенном сырье были проведены синтезы в о-ксилоле, как растворителе, с концентрацией каталитического комплекса от 1,92 %масс, при температуре 40°C с временем контакта от 0,29 до 1,6 ч. Состав реакционной смеси при выходе на режим представлен в таблице 3.3.6.

Таблица 3.3.6 - Изменение состава реакционной массы в зависимости от времени контакта на осушённом сырье при концентрации катализатора 1,92 %масс.

Время контакта, ч	0,29	1,6
Ксилол, %масс	46,74	45,16
AlCl ₃ , %масс	1,01	1,01
HCl, %масс	0,15	0,15
Смола, %масс	48,33	49,33
Нераст.полимер, %масс	0	0
Изопентан, %масс	0,19	0,31
Пентен-1, %масс	0	0,00
Изопентен, %масс	0,00	0,00
Пентан, %масс	0,49	0,72
Изопрен, %масс	0,03	0,04
Ц-2-пентен, %масс	0,01	0,01
Тр-1,3-ПД, %масс	0,05	0,12
Цис-1,3-ПД, %масс	0,08	0,12
Циклопентан, %масс	0,01	0,01
Циклопентен, %масс	0,55	0,66
Низкомолекулярные олигомеры, %масс	1,91	1,80
Другие компоненты, %масс	0,45	0,56

4 Обсуждение результатов

В ходе работы было показано, что йодное число у всех полученных образцов смолы невелико: для термического синтеза оно составляет 1–1,5 г I₂/100г смолы, для инициированного – до 3 г I₂/100г, для каталитического процесса йодное число меньше 0,1 г I₂/100г. Следовательно, независимо от метода получения смол, количество непересеченных связей в олигомерах практически одинаково, а, следовательно, воздействие кислорода, перекисных и других аналогичных соединений на них будет незначительным.

4.1. Термическая полимеризация

При синтезе АНПС термическим методом первые 20 минут установка выходила на заданный температурный режим, при этом значительная часть изомеров пиперилена вступала в реакцию с образованием, главным образом, димеров. Выход нефтеполимерной смолы в этот период был незначительным. Результаты изменения состава реакционной массы в период выхода на температурный режим представлены в таблице 4.1.1.

Таблица 4.1.1 – Изменение состава реакционной массы за время выхода установки на температурный режим

Температура, °С	240	280	320
Конверсия пиперилена, %	55,2	61,8	91,1
Выход димеров, %	40,2	43,6	65,2
Выход НПС, %	6,2	6,6	13,3

При определении влияния давления на синтез АНПС установлено, что повышение давления в реакционной системе до 5 МПа не оказывает влияния на конверсию пиперилена и селективность образования продуктов реакции.

Во время выхода реактора на рабочий режим происходит изменение давления за счет вступления в реакцию низкомолекулярных соединений и значительного снижения их количества в реакционной массе (рисунок 4.1). Анализ состава реакционной массы во время разогрева реактора показал, что пиперилен интенсивно вступает в реакцию димеризации, а его концентрация снижается. Максимальное давление соответствует конверсии пиперилена 55-60%. Снижение давления с ростом температуры связано с увеличением конверсии пипериленов, т.е. уменьшением их количества в реакционной массе.

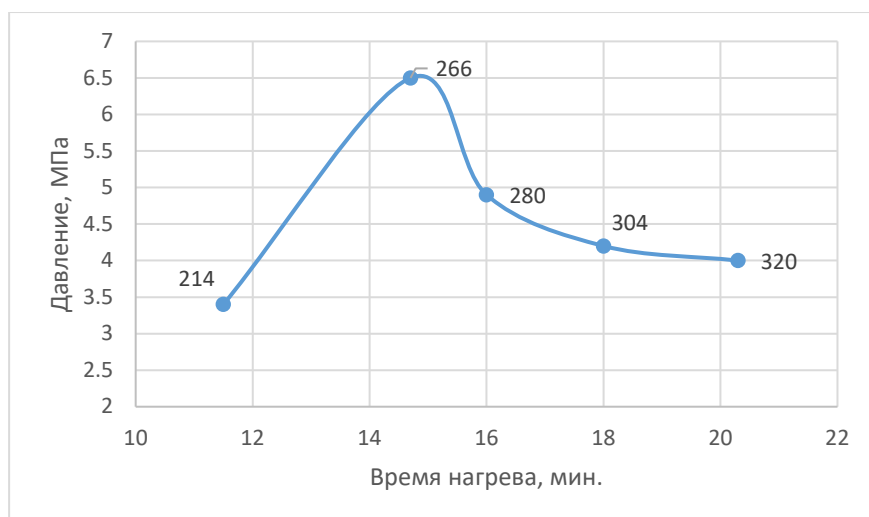


Рисунок 4.1 – Изменение давления в реакторе синтеза НПС за время его разогрева до 320°C (На графике отмечена температура, при которой фиксировали давление)

Информация о том, что в процессе нагрева реактора до заданной температуры, например, до 320°C, в реакторе возникает давление, в 1,62 раза превышающее рабочее давление синтеза НПС, является важной при проектировании и создании промышленного процесса.

При обработке результатов экспериментов всегда учитывалось изменение содержания пиперилена, других непредельных соединений в процессе выхода

реактора на температурный режим, а также количество образовавшихся при этом продуктов реакции - димеров пиперилена и НПС.

Во время синтеза НПС в изотермическом режиме в реакторе также наблюдается снижение давления. На рисунке 4.2 приведена динамика снижения давления в реакторах при температуре 240°C и 280°C за 8 часов эксперимента. Наиболее быстро это наблюдалось в первые 40-45 минут (почти в 2 раза), а затем давление продолжает монотонно снижаться практически до окончания эксперимента.

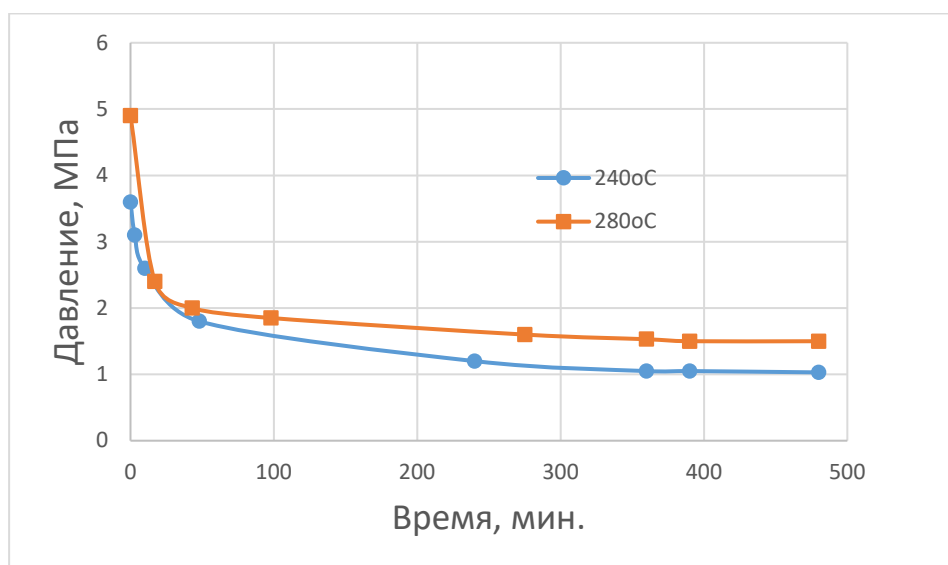


Рисунок 4.2 - Давление в реакторах синтеза НПС в зависимости от времени проведения процесса при температурах 240°C и 280°C

Представленные на рисунке 4.3 экспериментальные данные показывают практически прямолинейную зависимость давления в реакторе от конверсии пиперилена. Это позволяет судить об изменении конверсии пиперилена во времени. Однако следует отметить, что при конверсии пиперилена близкой к 100% давление в реакторе будет определяться не столько остаточными количествами пиперилена, сколько количеством циклопентена в реакционной массе. Учитывая, что температуры кипения и упругости пара циклопентена и смеси изомеров пиперилена очень близки ($\sim 44^\circ\text{C}$), то какой-либо значимой ошибки в сделанном выводе о взаимосвязи конверсии пиперилена и давления не будет.

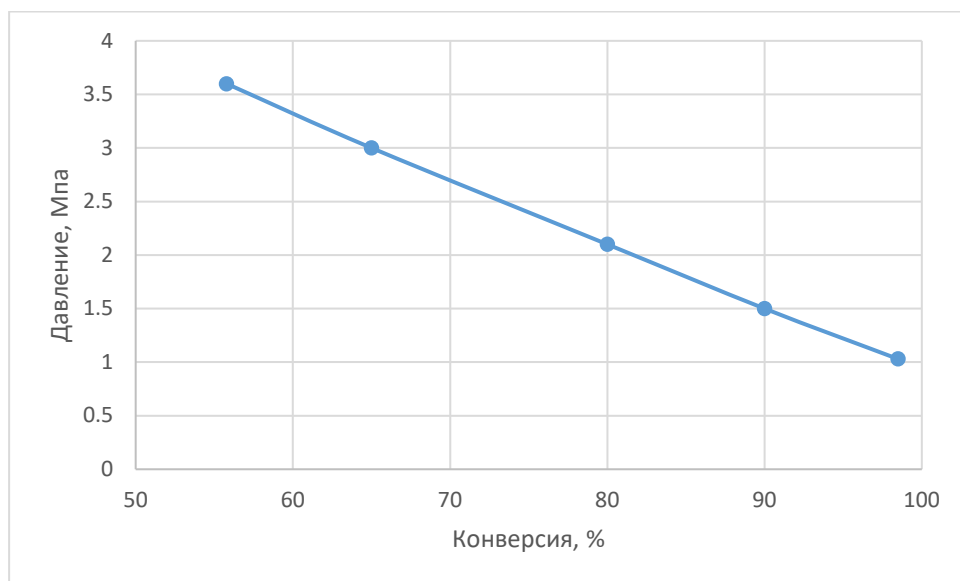


Рисунок 4.3 - Давление в реакторах синтеза НПС в зависимости от конверсии пиперилена при 240 °C

4.1.2 Изучения влияния времени реакции на синтез смолы

при температуре 240 °C

Полученные экспериментальные данные по влиянию времени контакта на показатели процесса превращения пиперилена представлены в таблице 4.1.2. Опыты показали, что основное количество пиперилена вступает в реакцию за первые два часа синтеза; через четыре часа степень его превращения уже превышает 96,5%. Первые два часа синтеза характеризуются наибольшим выходом нефтеполимерной смолы и димеров пиперилена. Продолжение опыта в течение 8 часов приводит к небольшому увеличению выхода смолы. При этом наблюдается пропорциональное снижение выхода димеров.

Через 4 часа после начала опыта при температуре 240 °C исходный пиперилен почти весь срабатывается и процесс термического инициирования практически не идет. Концентрация пиперилена, который мог бы давать радикалы, крайне мала, и,

если образуется какое-то количество радикалов, то их число незначительно. С другой стороны, температура 240°C недостаточно высокая, чтобы привести к образованию радикалов из других молекул, например, димеров пиперилена. В результате после 4 часов синтеза выход НПС и состав димерной фракции остаются неизменными (таблицы 4.1.2 и 4.1.3). Вид димеров и их соответствие с номером можно увидеть на рисунке 1.1.

Таблица 4.1.2 – Влияние времени контакта на показатели процесса синтеза НПС при 240 °С

Время эксперимента, час	0	2	4	6	8
Конверсия пиперилена, %	55,78	91,83	96,05	98,52	98,48
Селективность по димерам, %	82,21	72,90	74,38	76,10	74,70
Селективность по НПС, %	17,79	27,10	25,62	23,90	25,30
Выход димеров, %	45,86	66,67	71,44	74,97	73,56
Выход НПС, %	9,92	14,84	24,61	23,55	24,92

Во время эксперимента изомерный состав димеров меняется незначительно (таблица 4.1.3), хотя через 2 часа после начала синтеза содержание изомера IV уменьшается, а содержание изомера III увеличивается.

Таблица 4.1.3 - Изменение изомерного состава димеров пиперилена при 240°C в течение 8 часов синтеза

Время эксперимента, час	0	2	4	6	8
Изомер димера I, % масс.	5,55	4,99	5,60	4,89	4,88
Изомер димера II, % масс.	5,66	5,65	5,69	5,37	5,34
Изомер димера III, % масс.	43,21	44,64	48,14	46,93	47,81
Изомер димера IV, % масс.	25,10	21,91	19,86	20,75	20,26
Изомер димера V, % масс.	17,48	20,11	18,49	19,61	19,35
Изомер димера VI, %масс.	3,00	2,69	2,23	2,45	2,37

4.1.3 Изучения влияния времени реакции на синтез смолы при температуре 280 °С

В виду незначительного изменения выхода основного продукта при 240°С в течении 8 часов, были проведены эксперименты при температуре 280°С с длительностью опытов до 24-х часов (таблица 4.1.4)

При 280°С в первые два часа синтеза наблюдается наибольшая скорость расходования пиперилена (его конверсия повышается с 61,8% до 96,4%), и при этом образуется основная масса смолы. Выход смолы с увеличением времени реакции постепенно увеличивается и достигает 30%. К этому времени практически весь пиперилен срабатывается.

Таблица 4.1.4 - Результаты экспериментов по получению НПС при 280°С

Время эксперимента, час	0	2	4	8	16	24
Конверсия пиперилена, %	61,78	96,4	99,15	97,81	98,48	99,36
Селективность по димерам, %	86,9	72,75	72,16	71,35	67,9	66,1
Селективность по НПС, %	13,1	27,25	27,84	28,65	32,09	33,89
Выход димеров, %	53,69	70,13	71,55	69,79	66,87	65,68
Выход НПС, %	8,09	26,27	27,60	28,02	28,08	33,67

Изменения изомерного состава димеров в продуктах реакции в период с 2 до 8 часов синтеза практически не происходит (таблица 4.1.5). Но к 24 часу реакции наблюдается значительное снижение концентрации изомеров III и IV, да и концентрация изомеров I и II уменьшается почти в 2 раза, хотя относительное их количество и невелико. Заметное изменение изомерного состава димеров и снижение их выхода совпадают по времени с ростом выхода смолы.

Анализируя приведенные экспериментальные данные по синтезу алифатической нефтеполимерной смолы методом термического инициирования, можно сделать следующие выводы. В результате увеличения кинетической

энергии молекулы пиперилена при его нагревании образуются первичные активные радикалы. Далее радикалы пиперилена расходуются по двум направлениям. Как следует из состава продуктов олигомеризации, большая часть радикалов пиперилена взаимодействует друг с другом, образуя различные димеры пиперилена. При этом происходит дезактивация активных центров и рост молекулы димера прекращается, т.е. происходит обрыв цепи.

Таблица 4.1.5 - Изменение изомерного состава димеров пиперилена в реакционной массе при 280°C в течение 24 часов синтеза

Время эксперимента, час	0	2	4	8	16	24
Изомер димера I	5,19	5,25	5,16	5,41	5,47	4,67
Изомер димера II	5,58	5,20	5,17	4,79	4,21	3,70
Изомер димера III	44,95	47,64	47,65	46,54	46,30	46,91
Изомер димера IV	22,89	19,85	19,74	19,55	19,09	18,23
Изомер димера V	18,19	19,43	20,04	21,24	20,84	22,43
Изомер димера VI	3,21	2,61	2,23	2,47	4,10	4,05

Анализируя приведенные выше экспериментальные данные по синтезу алифатической нефтеполимерной смолы методом термического инициирования, можно сделать следующие выводы. В результате увеличения кинетической энергии молекулы пиперилена при его нагревании образуются первичные активные радикалы. Далее радикалы пиперилена расходуются по двум направлениям. Как следует из состава продуктов олигомеризации, большая часть радикалов пиперилена взаимодействует друг с другом, образуя различные димеры пиперилена. При этом происходит дезактивация активных центров и превращение молекул димеров прекращается, т.е. происходит обрыв цепи.

Другая часть образовавшихся радикалов присоединяется к молекулам димеров пиперилена с передачей активного центра на присоединившуюся молекулу. Образовавшийся новый радикал, в свою очередь, также присоединяется или к молекуле димера или к молекуле с большей молекулярной массой т.е.

происходит рост цепи. Результатом этого процесса является образование олигомеров пиперилена - алифатических нефтеполимерных смол.

Увеличение температуры синтеза до 280°C приводит к тому, что кинетической энергии достаточно для образования радикалов не только из молекул пиперилена, но из изомеров димеров пиперилена. Из данных таблицы 4.1.4 видно, что выход смолы возрастает во время всего опыта. Очевидно, что пока в реакционной среде содержится достаточное количество пиперилена, температура 280°C делает возможным образование большего числа его радикалов, обеспечивающих выход смолы 22,3%, т.е. почти в 4 раза больше первоначального. Затем, когда конверсия пиперилена превысила 99%, в образовании радикалов (зарождение цепи) основную роль начинают играть изомеры димеров пиперилена, и, если судить по убываю их количества (таблица 4.1.4), это первые четыре изомера. Радикалы димеров, участвуя в росте цепи, обеспечивают непрерывное увеличение выхода смолы с 22 до 30%. Квадратичный и перекрестный обрыв цепи также приводит к образованию олигомеров НПС.

4.1.4 Влияние температуры реакции на синтез смолы

В таблице 4.1.6 приведены результаты экспериментов по синтезу алифатической смолы в интервале температур 240–320°C. В таблице указано количество пиперилена, содержащееся в реакционной массе через 2 часа от начала опыта с учетом превращения сырья во время выхода установки на температурный режим (см. таблицу 4.1.1).

До температуры 300°C в зарождении цепи главным образом участвуют молекулы непредельных соединений, находящихся в сырье, в особенности молекулы пиперилена. Рост цепи происходит путем присоединения радикалов пиперилена к низкомолекулярным молекулам. Технологическим результатом этого

термически инициированного радикального процесса является образование олигомеров пиперилена.

Таблица 4.1.6. Результаты экспериментов по влиянию температуры на синтез НПС

Температура, °С	240	260	280	300	320
Конверсия пиперилена, %	92,68	96,78	96,40	97,17	97,65
Количество пиперилена вступившего в реакцию в течении синтеза, г	25,10	23,10	18,75	12,14	3,51
Селективность по димерам, %	80,55	74,93	72,75	71,39	60,59
Селективность по НПС, %	19,45	25,07	27,25	28,61	39,41
Выход димеров, %	61,48	59,57	59,60	59,77	54,19
Выход НПС, %	14,84	19,94	22,33	23,96	35,24

Несмотря на то, что при температуре 320°C в реакционной массе содержится минимальное количество пиперилена, выход НПС резко возрастает. Причиной наблюдаемого явления является то, что при столь высокой температуре доля молекул димеров пиперилена, участвующих в зарождении цепи, существенно увеличивается. Это подтверждается заметным уменьшением содержания в реакционной массе первых четырех изомеров димеров пиперилена (таблица 4.1.7).

Обращает на себя внимание тот факт, что при 320°C (см. рисунок 4.4) значительно увеличивается давление в реакторе синтеза. Анализ газообразных продуктов реакции показал, что они содержат низкомолекулярные алканы и алкены, что и приводит к увеличению давления в реакторе.

Таблица 4.1.7 - Изомерный состав димеров пиперилена в реакционной смеси при различной температуре

Температура, °С	240	260	280	300	320
Изомер димера I, % масс.	3,60	3,53	3,98	4,27	2,37
Изомер димера II, % масс.	4,08	4,10	4,30	4,15	2,19
Изомер димера III, % масс.	37,51	36,29	37,16	38,86	34,82
Изомер димера IV, % масс.	16,26	19,62	17,06	15,75	11,60
Изомер димера V, % масс.	16,22	16,70	15,73	15,62	16,53
Изомер димера VI, %масс.	1,95	1,96	1,92	1,82	4,92

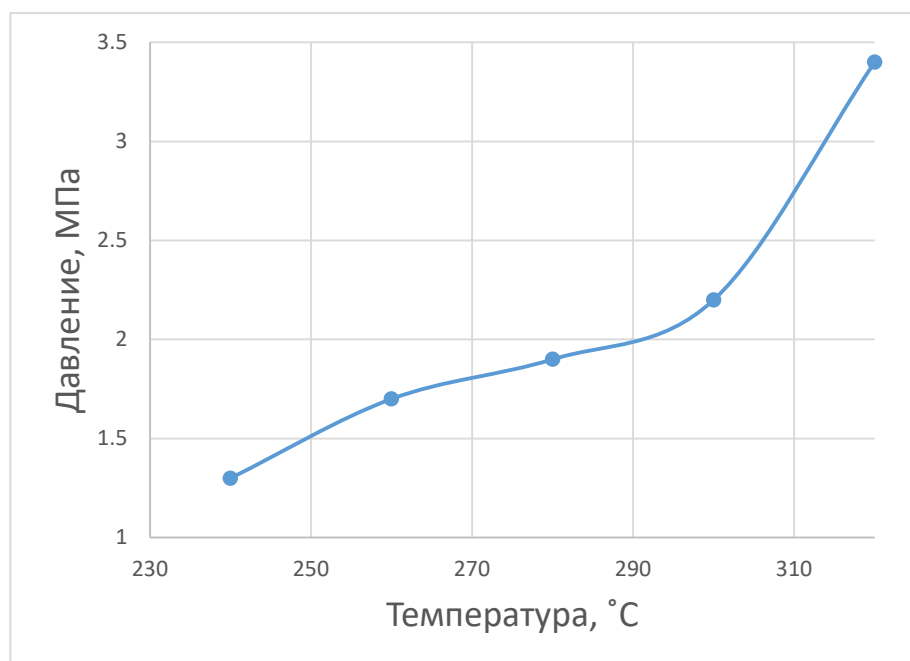


Рисунок 4.4 - Давление в реакторах синтеза НПС при различных температурах через 2 часа со времени начала эксперимента

4.1.5 Синтез алифатической смолы из полученных термическим синтезом димеров пиперилена

Чтобы экспериментально подтвердить способность димеров вступать в реакцию олигомеризации мы провели синтез смолы при температуре 280°C и 320°C в течении 2-х часов. В результате при температуре 280°C была получена желтая смола с цветом 8 по Гарднеру с выходом 4,3%. При температуре 320°C выход смолы увеличился 30,1%, но была получена темная смола по цвету выше 16 по Гарднеру. При этом при температуре 320°C давление в реакторе поднялось до 20 атм. Соответственно можно предположить, что повышение температуры с 280°C до 320°C приводит к ускорению процесса деструкции димерной фракции. Полученные низкомолекулярные олигомеры активнее вступают в реакцию радикалообразования в следствие чего наблюдается значительное увеличение выхода. Состав полученной газовой фракции представлен в таблице 4.1.8.

Таблица 4.1.8 - Состав газовой фазы при синтезе НПС при 320°C

Вещество	Массовая доля, %
Метан	65
Этан	11
Этилен	5,9
Ацетилен	2,3
Пропан	4,6
Пропилен	0,1
Бутен – 1	0,9
Бутен – 2	0,7
Бутадиен	0,1
Пиперилен	0,5
C ₅ компоненты	8,9

Анализ состава димеров пиперилена после синтеза при 280°C и 320°C показал, что при высокой температуре наиболее сильно снижается содержание трех изомеров: изомера III - с 40,0 до 33,8%; изомера IV - с 15,7 до 10,3% и изомера V с 17,2 до 13,1%.

4.1.6 Влияние температуры синтеза на свойства получаемой смолы

В таблице 4.1.9 показаны изменения характеристик основных свойств НПС в зависимости от температуры их синтеза. Прежде всего следует отметить, что все НПС, полученные в изученном интервале температур, представляют собой жидкие вязкие вещества, обладающие хорошей адгезией. Как и следовало ожидать, при низких температурах образуются олигомеры с высокой молекулярной массой. Средняя молекулярная масса с ростом температуры синтеза уменьшается с 15696 до 1012. Низкомолекулярные смолы действуют как растворители, тем самым снижая вязкость олигомеров с 113 до 24,7 Па*с. Вязкость полимера является очень важным физическим свойством, имеющим большое значение во многих областях применения, например, в клеях, красках, в смесях с различными полимерами, при применении в качестве пластификаторов и др.

Таблица 4.1.9 - Изменение характеристик смолы в зависимости от температуры синтеза

Температура, °C	240	260	280	300	320
Средневесовая молекулярная масса	15696	5780	5945	2540	1012
Среднечисловая молекулярная масса	3605	1449	1561	972	637
Полидисперсность	4,4	4,0	3,8	2,6	1,6
Цвет по шкале Гарднера	1	2	1	3	8
Вязкость, Па*с	133,6	84,6	64,9	24,7	24,7

Смолы, полученные при 240-300°C, имеют светло-желтый цвет, что соответствует значениям 1-3 шкале Гарднера. С увеличением температуры до 320°C НПС несколько темнеет, оставаясь прозрачной желтой вязкой жидкостью. Ее цветность соответствует 8 по шкале Гарднера. Следовательно, температура синтеза влияет на цветность и молекулярную массу получающихся смол

4.2. Иницированная полимеризация

4.2.1. Определение энергии активации

В таблицах 4.2.1 и 4.2.2 приведены концентрации в реакционной массе ди-*трет*-бутилпероксида (далее – инициатора) и суммы *цис*- и *транс*- изомеров пиперилена, скорости расходования инициатора и мономера, а также рассчитанные величины констант скорости.

Объем реактора равен 120 мл, объемный поток на входе равен 2 мл/мин, концентрация инициатора на входе в реактор равна 0,068 моль/л, концентрация пиперилена на входе в реактор равна 7,39 моль/л.

Для определения скорости реакции (r) расходования пиперилена/инициатора и констант скорости реакции олигомеризации (k_1) и констант скорости расходования инициатора (k_2) использовались уравнения (4) – (6), описанные Реутовым О.А. и др. [117]:

$$r = \frac{F(\text{исх}) - F(\text{кон})}{V(\text{реактор})}, \text{ где} \quad (4)$$

F исх – входной мольный поток компонента (моль/с),

$F_{\text{кон}}$ – выходной мольный поток компонента (моль/с),

$V_{\text{реактор}}$ – объем реакционной массы,

$$k_1 = \frac{r}{C_{\text{(пип)}} \cdot C_{\text{(иниц)}}^{0,5}}, \text{ где} \quad (5)$$

$C_{\text{пип}}$ – концентрация пиперилена (моль/л)

$C_{\text{иниц}}$ – концентрация инициатора (моль/л).

$$k_2 = \frac{r}{C_{\text{(иниц)}}} \quad (6)$$

Таблица 4.2.1 - Концентрации ди-трет-бутилпероксида, скорость реакции его расходования и константы скорости этой реакций

Температура, °С	Концентрация инициатора, (моль/л)·10 ³	Скорость реакции [моль/(л·ч)] 10 ⁷	Константа скорости, ч ⁻¹ ·10 ⁵
110	5,35	0,17	0,31
130	4,74	1,91	4,03
140	4,48	4,28	9,55
150	2,42	6,95	28,79
160	1,35	8,22	61,46
170	0,47	9,21	196,95

Таблица 4.2.2. - Концентрации пиперилена, скорость реакции его расходования и константы скорости этой реакций

Температура, °С	Концентрация пиперилена, моль/л	Скорость реакции моль/(л·ч)	Константа скорости, л ^{1/2} /(ч·моль ^{1/2})
110	0,06	0,14	33,52
130	0,12	0,64	78,02
140	0,18	1,50	126,72
150	0,31	2,55	169,61
160	0,41	3,38	227,83
170	0,83	6,81	385,29

Энергии активации процессов разложения ди-*трет*-бутилпероксида и олигомеризации пиперилена определяли по линеаризованным формам уравнения Аррениуса, приведенным рисунках 4.5 и 4.6.

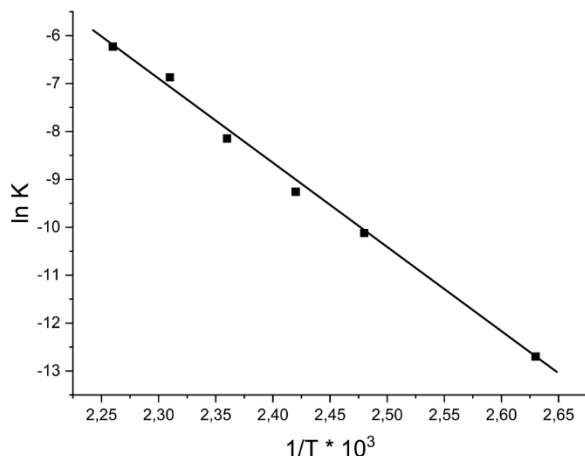


Рисунок 4.5 - Линеаризация уравнений Аррениуса для процесса расходования инициатора

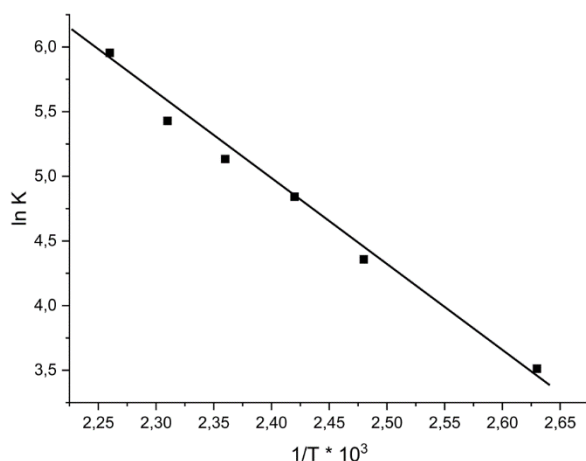


Рисунок 4.6 - Линеаризация уравнений Аррениуса для процесса расходования пиперилена

Расчеты показали, что энергия активации процесса расходования инициатора составляет 151 кДж/моль, а процесса расходования пиперилена – 57 кДж/моль. Это означает, что скорость вступления в реакцию пиперилена и соответственно скорость роста цепи почти в 3 раза выше скорости образования активных центров.

4.2.2. Изучение влияния температуры реакции на синтез

В таблице 4.2.3 приведены результаты экспериментов по олигомеризации пипериленой фракции C_5 при подаче ди-*трет*-бутилпероксида в количестве 1,5 мас.% от массы исходного пиперилена. Опыты проводились в интервале температур 110 – 170°C и времени контакта 1 час.

Эксперименты показали, что увеличение температуры процесса олигомеризации пиперилена приводит к уменьшению молекулярной массы смолы. При этом полидисперсность получаемого продукта практически не изменяется и находится в интервале 2,6–2,8. Результаты представлены в таблице 4.2.3.

Таблица 4.2.3 - Результаты экспериментов по инициированной олигомеризации пипериленовой фракции C_5 при различных температурах

Температура, °C	110	130	140	150	160	170
Давление в реакторе, МПа	0,3	0,6	0,9	1,1	1,4	1,7
Селективность по димерам, %	8,36	22,12	22,40	22,85	25,21	33,48
Селективность по смоле, %	91,64	77,88	77,60	77,15	74,79	66,52
Среднечисловая молекулярная масса	6685	6568	6502	6326	6031	5800
Средневесовая молекулярная масса	27631	18470	16923	16200	15800	15500
Полидисперсность	4,1	2,8	2,6	2,6	2,6	2,7
Цвет по шкале Гарднера	2	1	2	1	1	1

Учитывая, что энергия активации реакции разложения инициатора в 2,6 раза больше энергии активации процесса расходования пиперилена, при повышении

температуры рост скорости процесса разложения ди-*трет*-бутилпероксида будет существенно большим, чем рост скорости расходования пиперилена, что приводит к росту скорости образования *трет*-бутоксильных радикалов и увеличению их концентрации. Это в свою очередь обеспечивает увеличение скорости роста цепи в соответствии с уравнением [118]:

$$V_p = k_p \cdot [R] \cdot [M] \quad (4.1)$$

где V_p – скорость образования *трет*-бутоксильных радикалов;

k_p – константа скорости,

$[R]$ – концентрация *трет*-бутоксильных радикалов,

$[M]$ – концентрация пиперилена.

Одновременно растет и скорость обрыва цепи в соответствии с уравнением

$$V_o = k_o \cdot [R]^2, \quad (4.2)$$

где V_o – скорость обрыва цепи,

k_o – константа скорости.

Концентрация *трет*-бутоксильных радикалов $[R]$ входит в кинетическое уравнение (4.1) в первой степени, а в уравнение скорости обрыва (4.2) – во второй. Следовательно, при повышении температуры скорость обрыва цепи возрастает в большей степени, чем скорость роста. При этом увеличивается вероятность столкновения радикалов друг с другом или низкомолекулярными соединениями (пипериленом). В результате молекулярная масса олигомера в целом уменьшается, увеличивается доля низкомолекулярных фракций смолы. Кроме того, возрастает доля реакций, приводящих к образованию более разветвленных молекул.

Повышение температуры способствует увеличению скорости реакции диспропорционирования (так как энергия активации диспропорционирования выше, чем рекомбинации), что приводит к снижению степени полимеризации, т.е. молекулярной массы полимера [118]. При этом следует отметить, что при рекомбинации всегда происходит отщепление меньших молекул, т.е. рекомбинация приводит к образованию веществ, которые уже не являются

источниками радикалов [119]. При использовании в качестве инициатора ди-*трет*-бутилпероксида в результате рекомбинации образуются третбутанол, ацетон и этан.

Было показано, что с увеличением температуры молекулярная масса олигомеров в целом уменьшается и увеличивается доля низкомолекулярных фракций смолы. Данные таблицы 4.2.3 показывают, что в изученном интервале температур в процессе инициированной олигомеризации получается нефтеполимерная смола с величиной цветности по шкале Гарднера 1–2.

На рисунке 4.7 приведены конверсия пиперилена и выходы димеров пиперилена и смолы в зависимости от температуры полимеризации при времени контакта 1 час и концентрации инициатора в исходном сырье 1.5 мас. %.

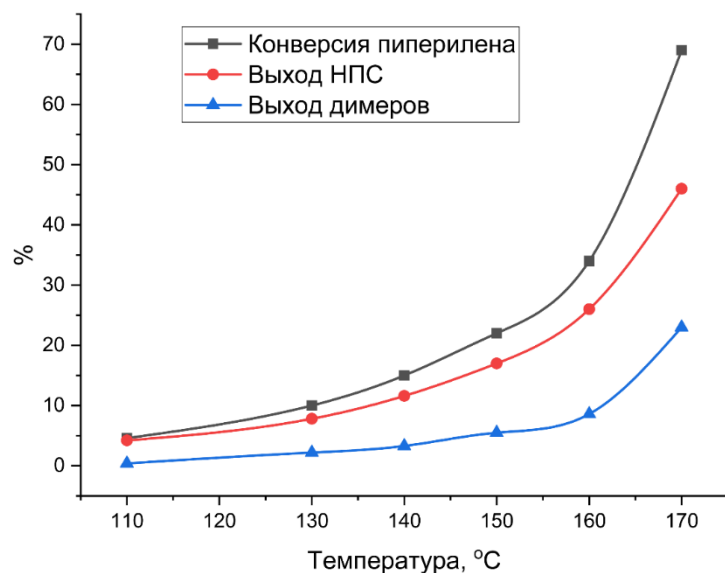


Рисунок 4.7 - Конверсия пиперилена и выходы димеров пиперилена и смолы в зависимости от температуры

Известно [14], что первой стадией синтеза алифатической нефтеполимерной смолы C_5 является образование димеров пиперилена. Концентрация этих соединений в реакционной массе определяется соотношением скоростей образования *трет*-бутоксильных радикалов и роста цепи полимера. В интервале температур 110 – 160°C за счет большой величины энергии активации интенсивность увеличения скорости реакции образования *трет*-бутоксильных

радикалов возрастает, что одолает их концентрацию достаточно высокой и обеспечивает не только образование димеров пиперилена, но и их быстрое превращение в смолу. За счет этого концентрация димеров в реакционной массе небольшая и мало зависит от температуры. Последующее увеличение температуры на 10° (до 170°C) приводит к резкому росту выхода димеров пиперилена – более чем 2,7 раза. Экспериментально было показано, что при температуре 170°C достаточно интенсивно протекает процесс термического инициирования пиперилена, что в конечном счете приводит к увеличению концентрации димеров, а, следовательно, к увеличению их выхода и конверсии пиперилена.

4.2.3 Влияния концентрации инициатора на синтез смолы

Влияние концентрации инициатора на процесс получения алифатической нефтеполимерной смолы изучали при 150°C, времени контакта 1 час, изменяя концентрацию ди-*трет*-бутилпероксида исходной смеси от 1,5 мас.% до 3,5 мас.%. Давление в реакторе составляло 1,1 МПа. Результаты экспериментов приведены в таблице 4.2.4.

Результаты экспериментов, приведенные в таблице 4.2.4, показали, что при времени контакта 1 час концентрация ди-*трет*-бутилпероксида в реакционной массе в 2 раза ниже концентрации инициатора в исходной смеси. Это позволяет сделать вывод о том, что время 1 час является периодом (временем) полураспада инициатора при температуре 150°C.

Таблица 4.2.4 - Результаты экспериментов по олигомеризации пипериленовой фракции C₅ при различных концентрациях инициатора

Концентрация инициатора в сырье, мас.%; (моль/л·10 ²)	1,5 (7,02)	2,0 (9,36)	2,5 (11,70)	3,0 (14,03)	3,5 (16,37)
Концентрация инициатора в реакционной массе, моль/л·10 ²	3,51	4,49	6,05	6,91	8,22

Скорость олигомеризации пиперилена, моль/л·час	2,00	2,22	2,93	3,36	3,68
Конверсия пиперилена, мас. %	25,79	26,95	30,11	32,00	34,16
Селективность по смоле, %	77,15	84,06	89,10	93,12	95,16
Селективность по димерам, %	22,85	15,94	10,90	6,88	4,84
Среднечисловая молекулярная масса	6326	5512	5041	4993	4910
Средневесовая молекулярная масса	16200	16012	15400	15100	14520
Полидисперсность	2,6	2,9	3,1	3,0	3,0
Цвет по шкале Гарднера	1	2	1	2	1

Из данных таблицы 4.2.4 следует, что чем больше концентрация инициатора, тем выше скорость олигомеризации и тем меньше средняя степень полимеризации или молекулярная масса смолы. Полученные зависимости определяются «правилом квадратного корня»: степень полимеризации, а, следовательно, средняя молекулярная масса полимера пропорциональна скорости роста цепи и обратно пропорциональна квадратному корню из концентрации инициатора [120].

Что же касается полидисперсности смолы, то она мало зависит от концентрации инициатора и находится в пределах 2,6 – 3,1. Не зависит от количества введенного инициатора цветность получаемой смолы: во всех экспериментах получался светлый продукт с величиной цветности по шкале Гарднера 1 – 2.

Независимо от концентрации инициатора в реакционной массе в результате процесса олигомеризации пипериленовой фракции были получены только жидкие алифатические нефтеполимерные смолы.

Таким образом, в процессе инициированной ди-*трет*-бутилпероксидом олигомеризации пипериленовой фракции всегда образуются смолы с высоким молекулярным весом. Даже при увеличении степени полимеризации за счет большего времени контакта не удастся получить конечный продукт с уменьшенной

молекулярной массой, поскольку он будет образован за счет ступенчатого синтеза из промежуточных макромолекул с большой молекулярной массой.

Следовательно, процесс инициированной олигомеризации пипериленовой фракции не может быть использован для получения твердой алифатической нефтеполимерной смолы. В то же время получаемая жидкая смола может найти применение в производстве клеев, компаундов, красок и т.п.

4.3 Каталитическая полимеризация

4.3.1 Анализ состава образующихся смол

Сведения о наличии некоторых структурных групп в получаемой смоле позволяют дать ^1H ЯМР спектры, типичный вид которых представлен на рисунок 4.8.

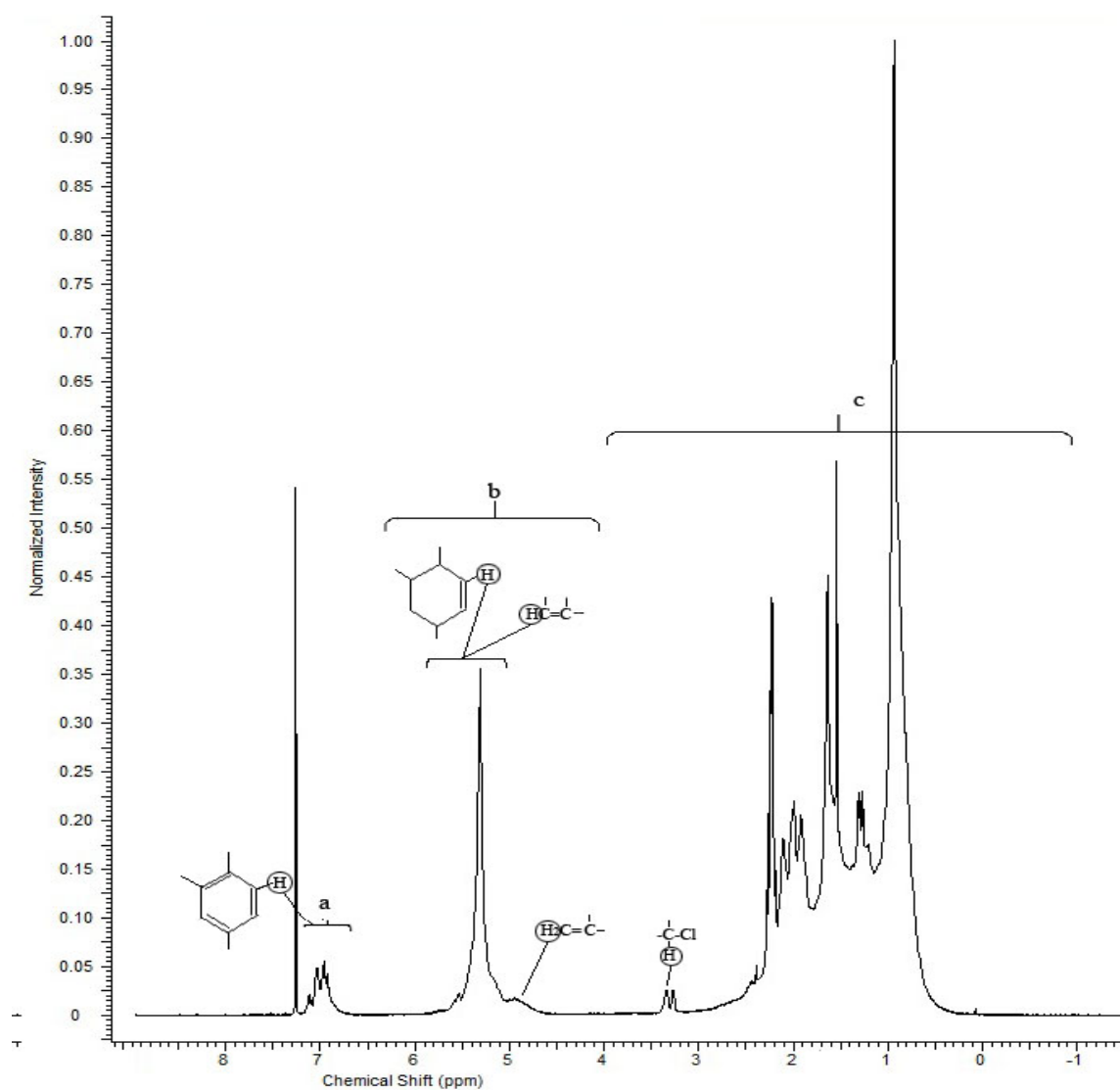


Рисунок 4.8 Протонный спектр алифатической нефтеполимерной смолы

В ^1H ЯМР спектрах смолы в области «а» выходят спектры протонов водорода ароматического кольца. Протоны водорода, находящиеся при двойных связях алифатической цепи и при двойной связи циклогексенового кольца, соответствуют области «b». Область «с» охватывает спектры атомов водорода при насыщенных связях. Полученные нами спектры аналогичны полученным в других работах, посвященных катионной полимеризации пиперилена [121, 122, 123]. Анализ ^1H ЯМР спектров позволяет заключить, что в молекулах нефтеполимерной смолы присутствуют ароматические кольца.

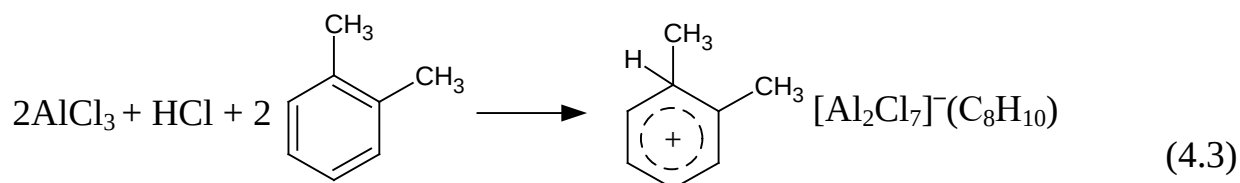
При полимеризации компонентов используемой С5 фракции углеводородов образование ароматических колец невозможно, поэтому вероятно, что это результат внедрения в структуру смолы ароматического соединения, используемого в качестве компонента комплекса Густавсона.

Известно, что для полимеризации пиперилена характерна реакция циклоприсоединения Дильса-Альдера с образованием циклогексеновых звеньев [14, 124]. Поэтому в области выхода спектров неопределенных связей необходимо рассматривать присутствие как алифатических двойных связей, так и наличие циклогексенового кольца. На ^1H ЯМР спектрах области химического сдвига 3-4 ppm соответствуют протоном водорода в группах CH-Cl или CH-OH . Присутствие атомов хлора в структуре смолы нами было доказано методом рентгенофлуоресцентного анализа. Методом ИК спектроскопии нам удалось обнаружить незначительное присутствие гидроксильных группы.

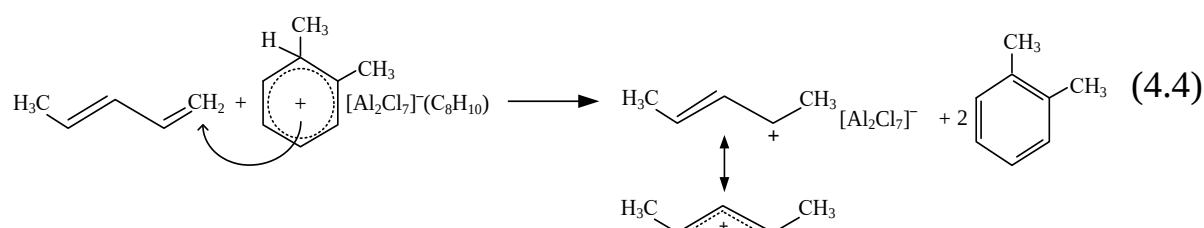
4.3.2 Предполагаемый маршрут реакции

Рассмотрим предполагаемые пути синтеза алифатической нефтеполимерной смолы и внедрения в ее структуру описанных выше структурных элементов.

Образование комплекса Густавсона, имеющего состав, представленный в таблице 2.2, может быть описано уравнением:



Образовавшийся комплекс протонирует молекулу пиперилена, образуя карбокатион – центр зарождения и дальнейшего роста цепи:

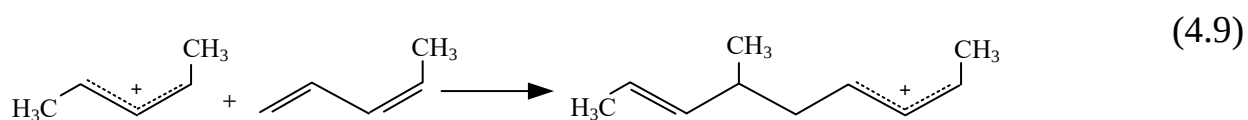
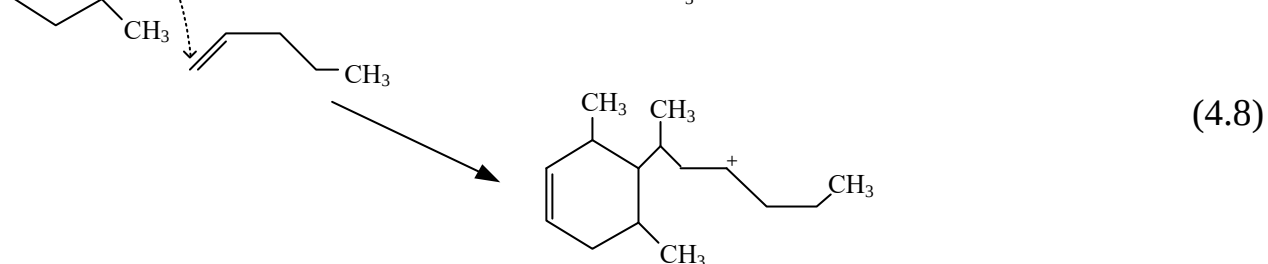
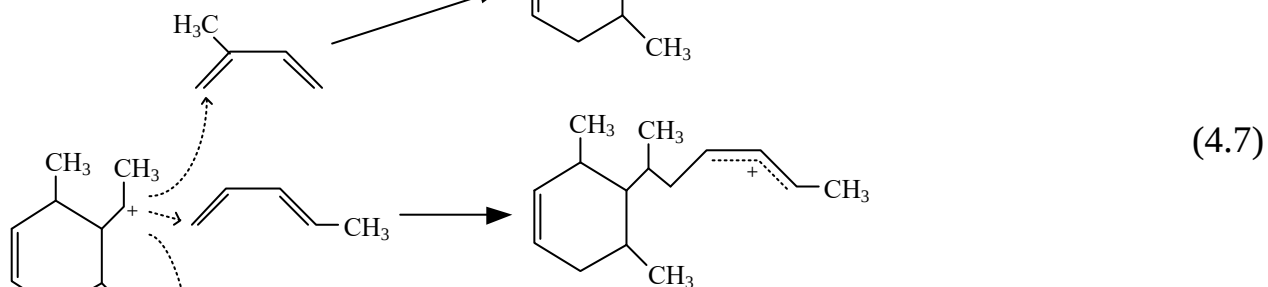
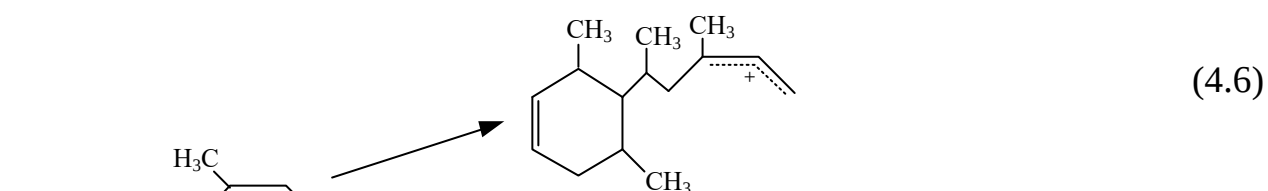


При этом образующийся анион $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ всегда находится рядом с карбокатионом, обеспечивая нейтральность системы.

Многочисленные исследования показывают, что в реакции циклоприсоединения Дильса-Альдера наиболее вероятным является многоцентровой механизм, когда две новые σ -связи образуются одновременно [124]:

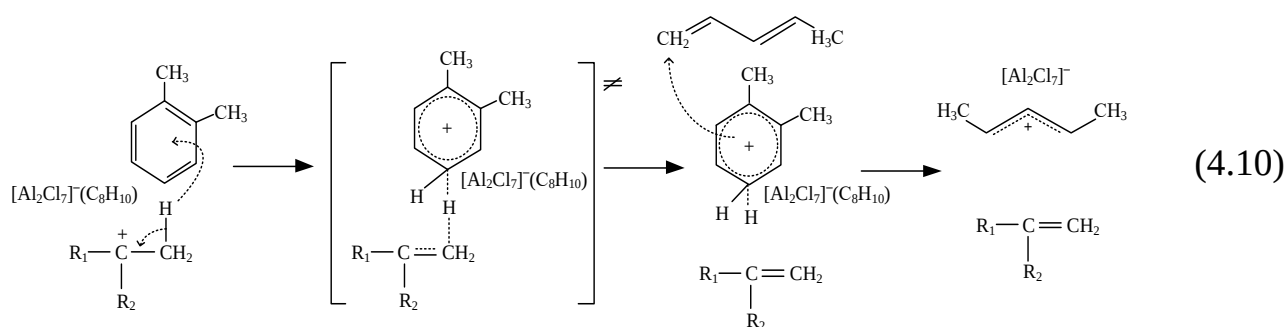


Новый карбокатион продолжает далее расти при взаимодействии с непредельными соединениями смеси:



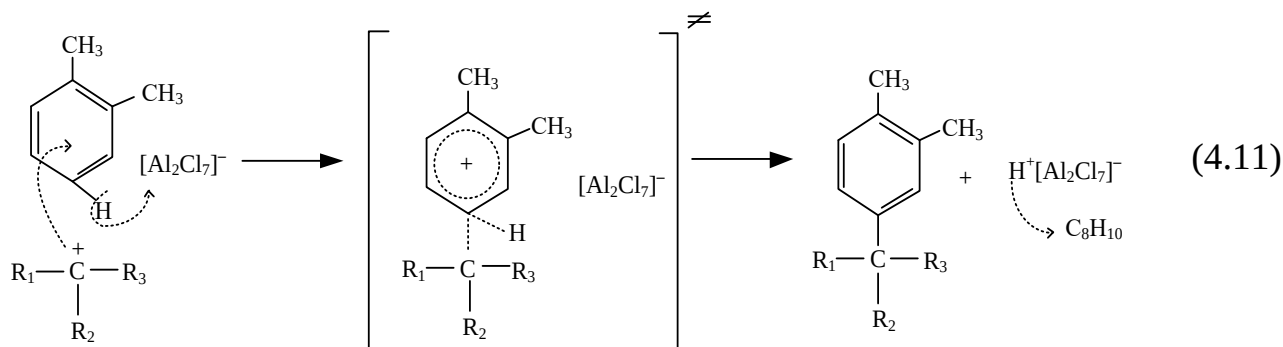
Уравнениями (4.6) – (4.9) описано лишь несколько возможных вариантов развития цепи. Учитывая сложный состав пиперилена-содержащей фракции углеводородов существует огромное количество возможных вариантов образующихся структур. Кроме того, не исключено, что остающиеся двойные связи в молекуле имеют возможность присоединить к себе еще дополнительные молекулы катализатора, позволяя молекуле развиваться в другие стороны и увеличивая разветвленность. Поэтому истинная структура АНПС неизвестна и представляет собой множественный набор различных молекул сложного строения, а свойства смолы описываются усредненными показателями, как например, средневесовая и среднечисловая молекулярные массы.

Образование алифатических непредельных связей возможно, как в результате димеризации диена (4.9), так и при обрыве цепи с переносом заряда на мономер (4.10).

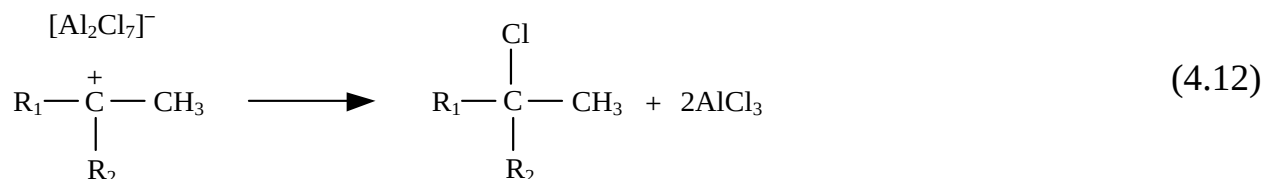


При обрыве цепи с регенерацией двойной связи в роли переносчика заряда выступает вновь регенерируемый каталитический комплекс Густавсона.

Присутствие ароматических колец в структуре смолы объясняется протеканием реакции переноса заряда на ароматическое ядро. При этом также происходит обрыв цепи и регенерация каталитического комплекса.



В отличие от описанных выше реакций (4.9) – (4.11) взаимодействие карбокатиона с анионом хлора приводит не только к обрыву цепи, но и к дезактивации каталитического комплекса:



При отсутствии в реакционной смеси свободного хлористого водорода AlCl_3 не сможет дать новый комплекс Густавсона. Таким образом, реакция (4.12) приводит к уменьшению действующей концентрации катализатора.

Предложенный маршрут протекания реакции олигомеризации был предложен исходя из синтезов, которые будут описаны ниже.

4.3.3 Выбор катализатора

Изучено несколько способов получения комплекса Густавсона. Один из методов заключался в добавлении воды к смеси AlCl_3 и о-ксилола. При этом хлористый алюминий реагирует с водой и образуется HCl , идущий на образование комплекса. Количество хлористого алюминия добавлялось с избытком из расчета протекающей реакции хлористого алюминия и воды с образованием хлористого водорода. Полученный катализатор позволяет получить твердую алифатическую нефтеполимерную смолу, однако значительно ухудшает цветность получаемых продуктов. Другой способ получения основывается на пропускании газообразного хлористого водорода через суспензию хлористого алюминия и ароматического соединения.

Использование различных ароматических соединений из ряда бензол, толуол, о-ксилол при приготовлении катализатора показали, что в бензоле невозможно получить данным способом комплекса Густавсона. Получение каталитического комплекса на основе толуола и ксилола показали различную концентрацию AlCl_3 в полученном комплексе. Так при использовании толуола максимальная концентрация AlCl_3 достигла 42%, а концентрация HCl 3%. При использовании о-ксилола концентрация AlCl_3 51%, концентрация HCl 7,5%. Сравнительные синтезы активности этих каталитических комплексов проводились при температуре 22°C, времени контакта 1,7 ч. с концентрацией катализатора в реакционной массе 4,5% масс. в растворителе - толуоле. В одинаковых условиях эти комплексы проявили себя по-разному – с ксиолом катализатор проявил большую каталитическую способность и в результате мы получили смолы с большим выходом, большей температурой размягчения и лучшей цветностью см. таблицу 4.3.1. Концентрации реагентов в полученных комплексах определялась методом кондуктометрического титрования. Далее в своих синтезах мы

использовали комплекс Густавсона, приготовленный с о-ксилолом. Главная причина выбора ксилольного катализатора заключается в техническом обосновании: в технологии лучше использовать тот реагент, который уже используется в синтезе для упрощения технологической схемы. В своих синтезах в качестве растворителя был использован о-ксилол.

Таблица. 4.3.1 – Влияние на процесс синтеза НПС комплексов Густавсона разного состава

	Толуол	Ксилол
Максимальная концентрация в каталитическом комплексе $AlCl_3$, %	42	51
Конверсия пипериленовой фракции, %	87	98,1
Выход смолы	87,5	98,1
Селективность по смоле, %	98,8	96
Количество нерастворимой фракции, %	0	0
Температура размягчения полученной смолы, °C	82	96
M_w смолы	7148	9495
M_n смолы	1216	973
Цветность	12	10

4.3.4 Выбор растворителя

В качестве растворителей при синтезе нефтеполимерных смол могут быть использованы низкомолекулярные парафины, ароматические соединения, а также хлороформ и четыреххлористый углерод [3, 68, 125, 126]. Парафиновые растворители менее предпочтительны, поскольку при их использовании наблюдается образование нерастворимого осадка [127], который является результатом сшивания получаемых олигомеров.

Исследовано влияние нескольких ароматических растворителей. Результаты синтеза и свойства полученных алифатических нефтеполимерных смол приведены в таблице 4.3.2. Синтезы проводились при температуре 22°C, времени контакта 100

мин. с концентрацией комплекса в реакционной массе 5 %масс. и соотношением массы растворителя к массе загружаемого сырья, равном 1:1.

Таблица 4.3.2 - Влияние растворителя на свойства АНПС

Растворитель	Кумол	О-ксилол	Толуол	Мезителен	Бензол
Конверсия пипериленовой фракции, %	91,57	95,18	98,1	97,15	97,37
Селективность по смоле, %	86,51	95,2	96	94,12	97,1
Количество нерастворимого осадка, %	8,34	0	0	0	0
Количество отгоняемых олигомеров, %	5,15	4,8	4	5,88	2,9
Температура размягчения, °С	78	79	95,5	87	125
Mw	7382	2589	9495	2903	25025
Mn	1055	886	973	938	1334
Pd	7	2,92	9,76	3,09	18,75
Цветность	11	11	11	11	14

Наибольшую молекулярную массу и температуру размягчения имеет смола, полученная в бензоле. С увеличением количества заместителей у ароматического растворителя происходит снижение молекулярной массы. В это же время использование кумола привело к образованию нерастворимого полимера, наличие которого недопустимо при синтезе смолы. Проведенная серия опытов показала, что влияние на свойства смолы оказывает количество и природа заместителей у ароматического кольца.

Наличие о, п- ксилола в синтезах (см. таблицу 3.3.1) можно объяснить химическими уравнениями 4.3, 4.11. При взаимодействии комплекса Густавсона с молекулой пиперилена происходит образование активного карбокатиона, т.е. зарождение растущего олигомера. При этом происходит выделение ароматического соединения из каталитического комплекса (уравнение 4.3). Далее этот растущий карбокатион имеет возможность передать активный заряд через другое ароматическое соединение и восстановить каталитический комплекс

(рисунок 4.11). При этом ароматическое соединение присоединяется с образующимся олигомером. Присутствие ароматических соединений в структуре образующейся смолы подтверждается ЯМР анализом (рисунок 4.8). Возможно, структура заместителей у ароматического соединения влияет на скорость реакции переноса цепи, через арены, в связи с чем происходит изменение молекулярной массы. Так бензол, не имеющий заместителей хуже вступает в данную реакцию в следствие чего растущий карбокатион существует дольше, что приводит к увеличению среднечисловой молекулярной массы.

Проведенные эксперименты показали, что наилучшие свойства смолы, включая молекулярную массу, температуру размягчения и цветность получились с использованием растворителей мезитилена и о-ксилола. Однако мезитилен отсутствует на российском рынке, из-за чего для проведения дальнейших исследований в качестве растворителя был выбран о-ксилол, в виду близких значений по характеристикам получаемых смол.

4.3.5 Влияние концентрации воды на синтез и свойства получающихся смол

Для определения влияния концентрации воды на протекание процесса исходное сырье (С5 фракция углеводородов) и растворитель (о-ксилол) были подвергнуты осушке силикагелем марки КСКГ в количестве 5% масс. от массы осушаемого сырья. При этом влажность С₅ фракции удалось снизить почти в 2,7 раза: с 330 ppm до 122 ppm. Влажность о-ксилола изменилась незначительно: с 105 ppm до 98 ppm. В реакционное сырье при синтезе с концентрацией влаги выше 314,6 ppm было дополнительно добавлено расчетное количество влаги. Опыты проводились с концентрацией каталитического комплекса 2%, при температуре 40°C и временем контакта 1,5 ч. Результаты экспериментов представлены в таблице 4.3.3.

Таблица 4.3.3 - Влияние концентрации воды на синтез и свойства получающихся смол

Концентрация воды, ppm	108,7	170,9	248	314,6	460,9
Конверсия пиперилена, %масс	99,3	95	70	60	36,3
Конверсия C ₅ фракции, %масс	95	85,8	65	49	29,7
Селективность по смоле, %	96,5	96,8	96,5	96,9	94,1
Селективность по низкомолекулярным олигомерам, %	3,5	3,2	3,5	3,1	5,9
Температура размягчения, °C	89	65,5	45	25	20
M _w	6000	4900	5000	3400	3400
M _n	1100	1100	1100	1100	1000
Цветность	6	6	9	10	8

Увеличение влажности реакционной массы приводит к значительным изменениям конверсии пипериленовой фракции и свойств получаемых смол. Начиная от концентрации 170 ppm и до 460 ppm конверсия пиперилена снизилась вплоть до 30%. На основании полученных данных можно утверждать, что одна молекула воды способна дезактивировать несколько активных молекул катализатора. Селективность по образующимся продуктам практически не изменяется.

Увеличение влажности сырья значительно снижает температуру размягчения полученной смолы. При концентрации влаги больше 108 ppm образуются уже мягкие смолы, а при концентрации больше 300 ppm смола получается жидкая. С увеличением влажности наблюдается снижение средневесовой молекулярной массы в диапазоне от 6000 до 3400.

Таким образом концентрация воды в реакционной смеси оказывает решающее влияние на каталитический синтез алифатических нефтеполимерных смол.

При этом на осушенном сырье образуется более светлая смола, по цветности сопоставимая с коммерческими образцами аналогичных смол. Но также стоит обратить внимание, что уменьшение концентрации воды приводит к увеличению средневесовой молекулярной массы при сохранении среднечисловой величины, другими словами, изменяется полидисперсность.

4.3.6 Влияние концентрации катализатора на синтез и свойства получающихся смол

Синтезы проводились при времени контакта 17 минут, температуры реакции 40°C с концентрацией влаги в реакционной смеси 108 ppm. Результаты представлены в таблице 4.3.4.

Таблица 4.3.4 - Влияние концентрации катализатора на синтез и свойства получающихся смол на осушенном сырье.

Концентрация катализатора, %масс	1,95	0,84	0,65	0,3
Конверсия пиперилена, %масс	99,63	69,43	35,16	9,52
Конверсия C ₅ фракции, %масс	96,26	60,86	26,58	6,72
Селективность по смоле, %	96,26	98,18	95,32	90,14
Селективность по низкомолекулярным олигомерам, %	3,74	1,82	4,68	9,86
Температура размягчения, °C	96	33	30	25
M _w	10300	6100	5600	9600
M _n	1300	1200	1200	1700
Цветность	7	3	4	11

Другими словами, оптимальной концентрацией катализатора в данных условиях будет концентрация катализатора в 1,95 %масс.

Уменьшение количества катализатора приводит к снижению конверсии пиперилена, молекулярной массы и температуры размягчения получающихся смол. Цветность смолы с уменьшением количества катализатора улучшается. Совсем низкая концентрация каталитического комплекса дает в результате несколько другие свойства смолы и при этом ее образуется совсем незначительное количество.

4.3.7 Влияние температуры реакции на синтез и свойства получающихся смол

Повышение температуры синтеза увеличивает конверсию реагентов и повышают свойства смолы. Увеличивается средневесовая молекулярная масса, температура размягчения и несколько улучшается цвет (таблица 4.3.5).

Оптимальной температурой процесса будет 40°C. Ее проще поддерживать за счет экзотермического эффекта реакции.

Таблица 4.3.5 - Влияние температуры на синтез и свойства получающихся смол на осушенном сырье

Температура, °C	20	30	40	50	60
Конверсия пиперилена, %масс	39,15	46,5	53,1	60,03	70,93
Конверсия C ₅ фракции, %масс	31,14	36,4	43,1	50,81	59,19
Селективность по смоле, %	97,49	97,71	97,98	98,12	98,27
Селективность по низкомолекулярным олигомерам, %	2,51	2,29	2,02	1,88	1,72
Температура размягчения, °C	29,5	30,5	31,5	33	40
M _w	6000	6000	6200	6500	6900
M _n	1300	1300	1300	1300	1300
Цветность	8	5	4	4	6

4.3.8 Влияние времени контакта на синтез и свойства получающихся смол

Результаты по изменению времени контакта при концентрации катализатора 0,84 %масс. и температуре 40°C на осушенном сырье представлены в таблице 4.3.6. Таблица 4.3.6 - Влияние времени контакта на синтез и свойства получающихся смол на осушенном сырье с концентрацией катализатора 0,84% масс

Время контакта, ч	0,29	1,33
Конверсия пиперилена, %масс	69,43	96,24
Конверсия C5 фракции, %масс	60,86	86,55
Селективность по смоле, %	98,18	97,34
Селективность по низкомолекулярным олигомерам, %	1,82	2,66
Температура размягчения, °C	33	79,5
Mw	6145	14964
Mn	1200	1300
Цветность	3	4

В данных условиях увеличение времени контакта закономерно приводит к увеличению конверсии реагентов и свойств образующейся смолы. При этом молекулярная масса вырастает в 2 раза. Данный эффект объясняется тем, что скорость роста цепи значительно выше скорости обрыва и передачи цепи. Молекулярную массы можно контролировать за счет увеличения концентрации катализатора. Имеется в виду, что его увеличение позволит образоваться сразу большему числу активных центров олигомерообразования и меньшее количество мономеров успеет вступить в один растущий олигомер перед дезактивацией реакционной смеси. Другой способ контролировать молекулярную массу это введение веществ, способных передавать активный центр на новые мономеры. Кроме того, вода может дезактивировать растущий карбокатион, что означает, что

ее количество способно регулировать молекулярную массу, что подтверждается данными таблицы 4.3.3

В виду неполной конверсии пиперилена необходимо провести синтезы с большей концентрацией катализатора, чтобы посмотреть на изменение свойств смолы при полной конверсии реагентов. Результаты по изменению времени контакта при концентрации катализатора 1,92 %масс. на осушенном сырье представлены в таблице 4.3.7.

Эксперименты показали, что при полной конверсии пиперилена увеличение времени контакта способно снизить средневесовую молекулярную массу и изменить полидисперсность получающихся смол. Таким образом при создании технологии производства АНПС необходимо дополнительно увеличить время контакта реакционной смеси даже при максимальных значениях конверсии исходных реагентов.

Таблица 4.3.7 - Влияние времени контакта на синтез и свойства получающихся смол на осушенном сырье с концентрацией катализатора 1,92% масс

Время контакта, ч	0,29	1,6
Конверсия пиперилена, %масс	99,63	99,26
Конверсия C5 фракции, %масс	96,26	94,97
Селективность по смоле, %	96,26	96,54
Селективность по низкомолекулярным олигомерам, %	3,74	3,46
Температура размягчения, °С	96	90
Mw	10300	6000
Mn	1300	1100
Цветность	6	6

4.3.9 Оптимальные условия проведения каталитической полимеризации с получением АНПС

Проведенные эксперименты показали, что наилучших свойств при получении АНПС можно добиться только при каталитическом способе проведения полимеризации.

Оптимальными условиями проведения процесса будут следующие. В качестве растворителя необходимо использовать о-ксилол в соотношении к сырью 1 к 1 по массе. Меньшие количества растворителя приведут к загустению реакционной массы. Синтез будет проводиться с использованием комплекса Густавсона, приготовленном на о-ксилоле. Катализатор подбирается на основании наилучшей активности. Основным требованием к сырью является влажность. Влажность более 108 ppm значительно ухудшает свойства получаемых смол, снижает активность катализатора приводя к его полной дезактивации. Температура синтеза должна находиться на отметке не выше 35 °С. Так как температура синтеза незначительно влияет на свойства получаемых смол основной задачей будет поддержание постоянной температуры. Перепады температур в ректоре могут привести к ухудшению полидисперсности смолы. Концентрация катализатора в реакционной смеси крайне важна. Для получения смолы с низкой полидисперсностью необходимо использовать повышенные концентрации катализатора вплоть до 2-х процентов. Меньшие концентрации приведут к значительному росту средневесовой молекулярной массы. Эксперименты показали, что при данных условиях при времени контакта 1,5 часа мы получаем смолу, по качеству приближенной к коммерческой. Для большего снижения молекулярной массы возможно увеличение времени контакта реакционной массы.

5. Принципиальная технологическая схема получения АНПС методом каталитической полимеризации

Принципиальная технологическая схема получения АНПС представлена на рис 5.1 и состоит из следующих стадий:

- 1) Стадия приготовления катализатора – комплекса Густавсона;
- 2) Стадия каталитической олигомеризации пипериленового сырья;
- 3) Дезактивация катализатора;
- 4) Выделение АНПС.

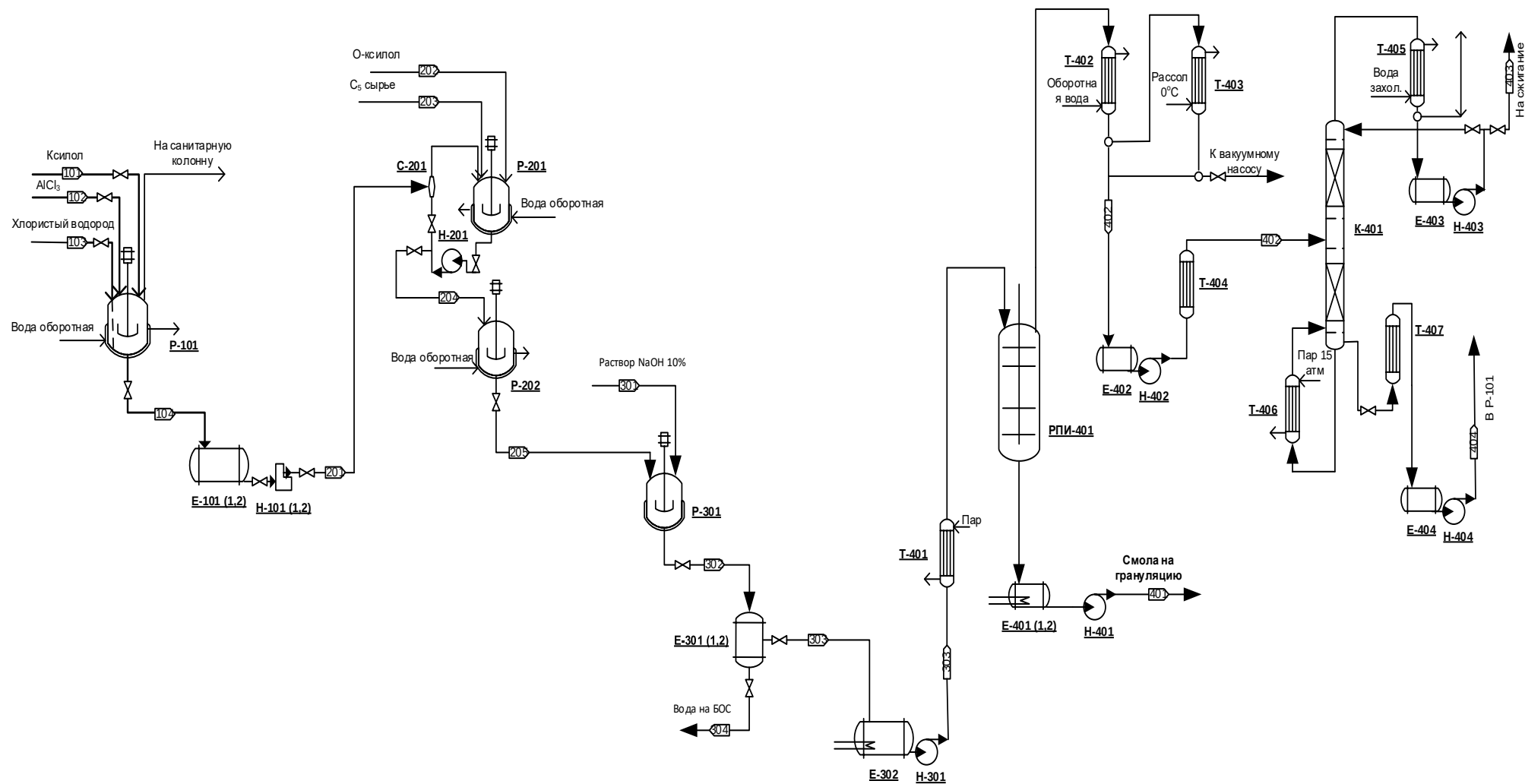


Рисунок 5.1 Принципиальная технологическая схема получения АНПС

5.1 Стадия приготовления катализатора – комплекса Густавсона

Комплекс Густавсона приготавливается путем взаимодействия суспензии хлористого алюминия в о-ксилоле с газообразным хлористым водородом в периодическом режиме.

В эмалированный реактор Р-101 загружается о-ксилол и через люк безводный хлористый алюминий. После чего люк закрывается и далее в течении 30 минут система перемешивается для получения суспензии при температуре 30°C, которая поддерживается обратной водой. Затем начинается подача сухого хлористого водорода, который барботируется через полученную суспензию в течении 30 минут до полного растворения хлористого алюминия и образования комплекса Густавсона. Состав комплекса представлен в таблице 2.2. Абгазная линия соединена с санитарной колонной для улавливания возможного проскока хлористого водорода.

Полученный катализатор сливается в одну из эмалированных емкостей Е-101 (1,2), из которых дозируется на стадию синтеза АНПС.

5.2 Стадия каталитической олигомеризации пипериленового сырья

Стадия олигомеризации состоит из последовательно соединённых эмалированных реакторов смешения Р-201 и Р-202. Процесс проводится при температуре 40°C при интенсивном перемешивании реакционной массы и поддержания постоянной температуры с помощью рубашки, в которую подается обратная вода.

Исходное сырье – пипериленовая фракция и растворитель о-ксилол – при массовом соотношении 1 к 1 подается в первый по ходу реактор, снабженном мешалкой с числом оборотов не менее 500 об/мин. Реактор снабжен циркуляционным контуром состоящем из насоса Н-201 и смесителя С-201, который имеет задачи интенсивное перемешивание катализатора и реакционной массы.

Катализатор подается в смеситель С-201 тангенциально по отношению к потоку циркулирующей реакционной массы. Концентрация катализатора в реакционной массе составляет 2% от всей реакционной смеси. Смеситель С-201 представляет собой трубу, заполненную насадкой специальной конструкции, которая обеспечивает интенсивную циркуляцию потока и практически мгновенное смешение подаваемого катализатора с реакционной массой. Время пребывания реакционной массы в первом реакторе 30 минут, конверсия полимеризуемого сырья достигает 80%.

Реакционная масса из реактора Р-201 непрерывно поступает реактор Р-202 снабженным мешалкой и рубашкой для поддержания постоянной температуры. Время пребывания в реакторе Р-202 составляет 1,5 часа. За это время конверсия полимеризуемого сырья составляет 99,9% в том числе пиперилена, изопрена, циклопентена и др. алкенов. Алканы в реакцию не вступают. При этом обеспечивается получение смолы с температурой размягчения $>90^{\circ}\text{C}$, цветностью 5 единиц по шкале Гарднера, молекулярной массой 2500-4000.

Полученная реакционная масса поступает на стадию дезактивацию и отмывки.

5.3 Дезактивация катализатора

Реакционная масса из реактора Р-202 непрерывно поступает в реактор Р-301, снабженный мешалкой. В этот же реактор подается 10% раствор гидроксида натрия для дезактивации каталитического комплекса. Раствор щелочи подается в 5% избытке по отношению к дезактивируемому комплексу. После перемешивания в течении 30-40 минут, полученная эмульсия отправляется в отстойники Е-301 (1,2). Время отстаивания составляет 2-2,5 ч. После отстаивания реакционная масса направляется на стадию выделения полученной АНПС через обогреваемую

промежуточную емкость Е-302 (температура в емкости поддерживается на уровне 40⁰С), а сточные воды на биологическую станцию отчистки. Реакционная масса практически не растворяется в сточных водах. Концентрация влаги в органическом слое не превышает 0,02% масс. и практически не содержит в себе хлористого натрия.

5.4 Выделение АНПС

Выделение готовой АНПС осуществляется на роторно-пленочном испарителе РПИ-401 при температуре 240⁰С при остаточном давлении 60 мм рт. ст. раствор из емкости Е-302 насосом Н-301 через теплообменник Т-401 поступает вверх РПИ-401. Теплообменник Т-401 обогревается паром с давлением 15 атм.

В РПИ-401 происходит отделение растворителя, низкомолекулярных олигомеров, а также непрореагировавших алифатических соединений и влаги от полученной нефтеполимерной смолы. Смола из РПИ-401 собирается в одну из обогреваемых емкостей Е-401 (1,2) из которых с помощью насоса Н-401 отправляется либо на гранулирование или чешуирование.

Отогнанные из реакционной смеси о-ксилол, непрореагировавшее сырье, низкомолекулярные олигомеры и влага конденсируется в теплообменниках Т-402 и Т-403 и собираются в емкости Е-402. Затем полученная смесь подвергается ректификации на колонне К-401. Снизу колонны отбирается смесь о-ксилола и низкомолекулярных олигомеров, которая затем направляется в реактор Р-101, на стадию полимеризации. Сверху колонны отбирается непрореагировавшее сырье и влага, которые собираются в емкости Е-403 и направляются на сжигание.

5.5 Материальный баланс и расходные коэффициенты

Ниже представлен материальный баланс синтеза АНПС из С₅ фракции мощностью 2000 т/год.

Материальный баланс представлен в таблицах 5.3 – 5.6.

Расчет материального баланса позволил определить расходные коэффициенты сырья, вспомогательных материалов и нормы образования отходов производства (таблицы 5.1, 5.2).

Таблица 5.1 Расходные коэффициенты сырья (на 1 тонну товарной АНПС).

Наименование сырья и материала	Расходный коэффициент, кг/т
Фракция С5 негидрированная	1066,5
О-ксилол	1066,5
Комплекс Густавсона	42,66
Гидроксид натрия	24,09

Таблица 5.2 Нормы образования отходов (на 1 тонну товарной АНПС).

Отходы производства	Норма образования, кг/т
Сточные воды	265,16
Алканы на сжигание	46,19

Таблица 5.3 - Стадия 100. Приготовление катализатора

Компоненты		Мол. вес	101		102		103			
			кг/опер.	% масс	кг/опер.	% масс	кг/опер.	% масс	нм3/опер.	% об
1	О-ксилол	106	16,70	100,00						
2	AlCl ₃	133			20,41	100,00				
3	HCl	36,5					2,88	100,00	1,77	100,00
4	Вода	18								
5	Изопентан	72								
6	Пентен-1	70								
7	Изопентен	70								
8	Пентан	72								
9	Изопрен	68								
10	Ц-2-пентен	70								
11	Транс-1,3-пентадиен	68								
12	Цис-1,3-пентадиен	68								
13	Циклопентан	72								
14	Циклопентен	70								
15	Другие									
16	Смола									
17	Низк. олиг.									
18	NaOH	40								
19	NaCl	58,5								
20	Al(OH) ₃	78								
	Итого		16,70	100,00	20,41	100,00	2,88	100,00	1,77	100,00

Таблица 5.4 - Стадия 200. Каталитическая олигомеризация пипериленового сырья с получением АНПС

Компоненты		Мол. вес	201		202		203		204		205	
			кг/ч	% масс	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс
1	О-ксилол	106	4,45	41,76	266,63	100,00			271,08	49,84	271,08	49,84
2	AlCl ₃	133,5	5,44	51,03					5,44	1,00	5,44	1,00
3	HCl	36,5	0,77	7,21					0,77	0,14	0,77	0,14
4	Вода	18										
5	Изопентан	72					0,43	0,16	0,43	0,08	0,43	0,08
6	Пентен-1	70					0,11	0,04	0,02	0,00		
7	Изопентен	70					0,11	0,04	0,02	0,00		
8	Пентан	72					0,48	0,18	0,48	0,09	0,48	0,09
9	Изопрен	68					3,41	1,28	0,68	0,13		
10	Ц-2-пентен	70					0,16	0,06	0,03	0,01		
11	Транс-1,3-пентадиен	68					118,46	44,43	23,69	4,36		
12	Цис-1,3-пентадиен	68					77,16	28,94	15,43	2,84		
13	Циклопентан	72					3,63	1,36	3,63	0,67	3,63	0,67
14	Циклопентен	70					55,80	20,93	11,16	2,05		
15	Другие						6,88	2,58	6,88	1,26	6,88	1,26
16	Смола								200,09	36,79	250,11	45,98
17	Низк. олиг.								4,08	0,75	5,10	0,94
18	NaOH	40										
19	NaCl	58,5										
20	Al(OH) ₃	78										
	Итого		10,67	100,00	266,63	100,00	266,63	100,00	543,92	100,00	543,92	100,00

Таблица 5.5 - Стадия 300. Дезактивация катализатора

Компоненты		Мол. вес	301		302		303		304	
			кг/ч	% масс	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс
1	О-ксилол	106			271,08	44,87	271,08	50,40		
2	AlCl ₃	133,5								
3	HCl	36,5								
4	Вода	18	54,19	90,00	54,57	9,03	0,14	0,03	54,44	82,12
5	Изопентан	72			0,43	0,07	0,43	0,08		
6	Пентен-1	70								
7	Изопентен	70								
8	Пентан	72			0,48	0,08	0,48	0,09		
9	Изопрен	68								
10	Ц-2-пентен	70								
11	Транс-1,3-пентадиен	68								
12	Цис-1,3-пентадиен	68								
13	Циклопентан	72			3,63	0,60	3,63	0,67		
14	Циклопентен	70								
15	Другие				6,88	1,14	6,88	1,28		
16	Смола				250,11	41,40	250,11	46,50		
17	Низк. олиг.				5,10	0,84	5,10	0,95		
18	NaOH	40	6,02	10,00	0,29	0,05			0,29	0,43
19	NaCl	58,5			8,39	1,39			8,39	12,65
20	Al(OH) ₃	78			3,18	0,53			3,18	4,80
	Итого		60,22	100,00	604,13	100,00	537,84	100,00	66,29	100,00

Таблица 5.6 - Стадия 400. Выделение АНПС

Компоненты		Мол. вес	401		402		403		404	
			кг/ч	% масс	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс
1	О-ксилол	106			271,08	94,21			271,08	98,15
2	AlCl ₃	133,5								
3	HCl	36,5								
4	Вода	18			0,14	0,05	0,14	1,17		
5	Изопентан	72			0,43	0,15	0,43	3,69		
6	Пентен-1	70								
7	Изопентен	70								
8	Пентан	72			0,48	0,17	0,48	4,16		
9	Изопрен	68								
10	Ц-2-пентен	70								
11	Транс-1,3-пентадиен	68								
12	Цис-1,3-пентадиен	68								
13	Циклопентан	72			3,63	1,26	3,63	31,40		
14	Циклопентен	70								
15	Другие				6,88	2,39	6,88	59,57		
16	Смола		250,11	100,00						
17	Низк. олиг.				5,10	1,77			5,10	1,85
18	NaOH	40								
19	NaCl	58,5								
20	Al(OH) ₃	78								
	Итого		250,11	100,00	287,73	100,00	11,55	100,00	276,18	100,00

Основные результаты и выводы

1. Исследованы процессы термической полимеризации пипериленового сырья с целью получения алифатических нефтеполимерных смол C_5 . Показано, что термическая полимеризация протекает с выходом алифатических нефтеполимерных смол C_5 20-30% лишь в интервале температур 240-280°C и давлении около 15 МПа; при практически полной конверсии пипериленового сырья в димеры пиперилена. Основным продуктом процесса является смесь димеров пиперилена. При повышении температуры процесса до 320°C наблюдается интенсивное разложение продуктов реакции с образованием легких алканов и алкенов. АНПС, полученные при термической олигомеризации имеют светло-желтый цвет, что соответствует значениям 1-3 шкале Гарднера. Они представляют собой жидкие вязкие вещества, обладающие хорошей адгезией, и могут найти применение в клеях, красках, в смесях с различными полимерами в качестве пластификаторов и др.

2. Исследован процесс инициированной ди-трет-бутилпероксидом полимеризации пипериленовой фракции C_5 в интервале температур 110-170°C и давлений 0,3-1,7 МПа. Определены энергии активации реакции разложения инициатора (151 кДж/моль) и реакции расходования пиперилена (57 кДж/моль). Показано, что с ростом концентрации инициатора уменьшается молекулярная масса смолы. Полидисперсность смолы мало зависит от концентрации инициатора и находится в пределах 2,6 – 3,1. Не зависит от количества введенного инициатора и цветность получаемой смолы: цветность по шкале Гарднера составляла 1 – 2. Независимо от концентрации инициатора в реакционной массе в результате процесса олигомеризации пипериленовой фракции были получены только жидкие алифатические нефтеполимерные смолы, которые могут найти применение в производстве клеев, компаундов, красок и т.п.

3. Исследован процесс каталитической полимеризации пипериленсодержащего сырья. Определен оптимальный состав каталитического комплекса Густавсона, по формуле $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{o-ксилол}$ в мольном соотношении 1·0,5·1 соответственно. Определено влияние ароматических растворителей на свойства АНПС. Наилучшие показатели были получены с использованием о-ксилола и мезителена. Определены оптимальные параметры синтеза и их влияние на свойства получающихся смол. Показано влияние концентрации влаги в реакционной смеси на свойства АНПС. Оптимальной влажностью будет концентрация менее 100 ppm.

4. На основании проведенных экспериментов был определен оптимальный способ получения АНПС – каталитический. Определены оптимальные условия протекания процесса и предложен маршрут каталитической полимеризации.

5. На основании определенных оптимальных параметрах процесса каталитической полимеризации была предложена принципиальная технологическая схема процесса получения алифатических нефтеполимерных смол, рассчитан материальный баланс и расходные коэффициенты по сырью и нормы образования отходов на одну тонну готовой смолы.

Список литературы

- 1) Потоловский Л.А. Синтетическая смола из продуктов пиролиза нефти // Известия АН СССР, 1938. – № 3. – с. 609–615.
- 2) Patent № 102675539A China. Preparation method of C5 petroleum resin // Guoqiang W., Long Z. – 2012. – p. 5.
- 3) Patent № 102382260A China. Method for removing BF₃ catalyst in petroleum resin production // Yuandong Q., Yujiang L., Chengxi L. – 2012. – p. 5.
- 4) Patent № 101173024B China. Method for producing C5 petroleum resin with chlorine alumine acid ion liquid catalyzed polymerization // Hesheng X., Shuxun C., Ying H., Guangqin P., Fushan W., Yaoheng Z., Liang L., Huijian X., Yongxin Q., Xiulan L., Xiao J., Junhua Z., Canhui L., Jiajie C., Yaoqiang C., Lin Z., Bing M., Yingjie Z. – 2010. – p. 5.
- 5) Patent № 101319030A China. Method for synthesizing C5 petroleum resin by using composite catalytic system of catalyst-dispersion medium // Guangqin P., Hesheng X., Liang L., Yaoheng Z., Huilin L., Bing M., Hongyu J., Huijian X., Lin Z., Xiulan L., Caixia L., Tingchang D., Zhinqin L., Bin M., Xinsheng D., Chunmei Z. – 2008. – p. 6.
- 6) Patent № 6646067B2 USA. Petroleum resins and their production with BF₃ catalyst // Lewtas K., Garcia M. L., Clark J. H., Wilson K. – 2003. – p. 10.
- 7) Patent № 1451021A China. Petroleum resins and their production with BF₃ catalyst // Clark J.H., Shorrock J.K., Wilson K. – 2003. – p. 26.
- 8) Patent № 1077579C China. Polymerization method for C5 fraction in cracking of ethylene // Yang L., Ma J., Sun W. – 2002. – p. 6.
- 9) Patent № 6403743B1 USA. Petroleum resins and their production with supported catalyst // Clark J.H., Lewtas K., Shorrock J.K., Garcia M.L., Wilson K., Chisem J. – 2002. – p. 14.
- 10) Patent № 96/26787A1 World Intellectual Property Organization. Supported auminium halide catalyst // Barlow S. J., Matrin K., Clark J. H., Teasdale A.J. – 1996. – p. 19.

- 11) Patent № 0865823A1 European Patent. Catalyst based on aluminium halide and its use in Friedel-Crafts alkylation of benzene using long chain olefins // Trenbirth B., Bastock T.W., Clark J.H., Martin K., Price P. – 1998. – p. 7.
- 12) Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол // М.: «Химия», 1999. – с. 312.
- 13) Patent №1356346A China. Process for synthesizing petroleum resin by thermal polymerization method // Geng C., Ma G. – 2002. – p. 7.
- 14) Mildenberg R., Zander M., Collin G. Hydrocarbon Resins // New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH, 1997. ISBN 3-527-28617-9.
- 15) M. J. Zohuriaan-Menh, H. Omidian. Petroleum Resins: An Overview // Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, 2000. p. 23-49. DOI: 10.1081/MC-100100577.
- 16) Patent 5128426A USA. Method for producing a high softening point aliphatic petroleum resin // Yamasaki O., Tanaka K. – 1992. – p. 4.
- 17) Patent № 1299436A2 European Patent. Meleated liquid C5 hydracarbon resins // Theelen M.H. – 2003. – p. 25
- 18) Patent № 202705275U China. Styrene feeding device for modification process of C5 (carbon 5) petroleum resin // Xie Z. – 2013. – p. 6.
- 19) Patent № 102816280A China. Preparation method of diisobutylene modified C5 petroleum resin // Jia L., Wang B. – 2012. – p. 10.
- 20) Patent № 101503495B China. Preparation of alpha-pinene modified C5 hydrocarbon resin // Xiangdong S., Bin W. – 2011. – p. 6.
- 21) Patent № 101891863A China. Method for preparing styrene modified C5 petroleum resin // Xiangdong S., Bin W., Zhenbo P. – 2011. – p. 6.
- 22) Patent № 100451044C China. Catalyst for preparing C5 hydrogenated petroleum resin, and it's preparing method // Fushan W., Yaoqiang C., Cuihong X., Rong L., Jiantai M., Xiulan L., Huming Y. – 2009. – p. 10.

- 23) Patent № 1299436B1 China. Maleated liquid C5 hydrocarbon resins // Theelen M.H. – 2006. – p. 15.
- 24) Patent № 1718603A China. C5 modified petroleum resin // Chen G. – 2006. – p. 4.
- 25) Patent № 1114630C China. Process preparing C5 monoolefin modified m-pentadiene petro-resin // Fu J., Guo S. – 2003. – p. 8.
- 26) Patent № 2002004530A3 World Intellectual Property Organization. Maleated liquid C5 Hydrocarbon resins // Theelen M. H. – 2002. – p. 4.
- 27) Patent № 1200493A1 European Patent. Low color, aromatic modified C5 hydrocarbon resins // Donker C., Gielens E., Verrijzer G. – 2002. – p. 30.
- 28) Patent № 6218588B1 USA. Aromatic modified aliphatic hydrocarbon resins giving an excellent balance between tack and shear properties // Dommissie N.A., Donker C.P.L., Theelen M.H., Van R.J., Verrijzer G.A. – 2001. – p. 11.
- 29) Patent № 0991680A1 European Patent. Aromatic modified curde C5 cased resins // Macedo A.V., Burgers M.H.W., Garcia M.L. – 2005. – p. 25.
- 30) Patent № 4151338A USA. Method for the preparation of high melting C₄-hydrocarbon resins // Disteldorf J., Hasser G., Hubel W., Nagengast W., Schnurbusch H. – 1979. – p. 5.
- 31) С.В. Антонов, Н. Н. Петрухина, О.А. Пахманова, А.Л. Максимов. Процесс гидрирования для получения светлых нефтеполимерных смол – компонентов для адгезивов и клеев-расплавов (обзор) // Нефтехимия, 2017. - Т. 57, Н. 6. - с. 605-623.
- 32) Williams S. Capacity Growth Trends in Hydrocarbon Resin Production [электронный ресурс]. - Pine Chemicals Association International Virtual Conference, 2020. – URL: https://cdn.ymaws.com/www.pinechemicals.org/resource/resmgr/2020_ivc/S2.2_Steve_Williams-_Capacit.pdf (дата обращения 12.03.2022). – Текст : электронный.
- 33) Евразийский химический рынок // 2008. – №3 (39). – с.88–95.
- 34) К 2025 году производство этилена в России может вырасти в 3 раза [электронный ресурс]. - Финмаркет, 2020. – URL: <https://www.finmarket.ru/news/5325353>. – Текст : электронный.

- 35) Валитов, А.Г. Ликумович, А.Ф. Лунин, Ю.И. Мичуров, Я.М. Паушкин. Синтез димеров пиперилена // Доклады нефтехимической секции Башкирского республиканского правления АХО им. Д.И. Менделеева, 1967. – вып. 3. – с. 33–40.
- 36) Огородникова С.К. Справочник нефтехимика // Л.: Химия, 1978. – т. 2, – с. 347–348.
- 37) Kennedy J. P., Martchal E. Carbocationic Polymerization // New York, John Wiley, 1982. – p. 10–12.
- 38) Patent № 103772610A China. Oxidation decolouring refining method of C5 / C9 petroleum resin // Lin Z., Quan H., Yao C., Zhang Z., Zhao W., Sun G. – 2014. – p. 5.
- 39) Patent № 102718924B China. Method for preparing C5/C9 copolymerized petroleum resin // Sun X., Wang B., Peng Z., Li A. – 2014. – p. 13.
- 40) Patent № 1737026A China. C5/C9 copolymerized petroleum resin preparation method // Li C. L. – 2006. – p. 13
- 41) Patent № 101613438A China. Preparation method of piperylene modified DCPD petroleum resin // Xiangdong S., Yadong C., Wei W., Bin W. – 2009. – p. 10
- 42) Patent № 101619121A China. Method for preparing cracked C5 modified DCPD petroleum resin // Bin W., Xiangdong S., Yadong C., Wei W. – 2010. – p. 9.
- 43) Patent № 102086252B China. Continuous polymerization production method of petroleum resin // Yuguo L., Zhilong S., Xinlai Z., Zonglong Z., Wei L., Jingdong Y., Xiaohua Z., Chenggang L., Yulei W. – 2012. – p. 6.
- 44) Patent № 5502140A USA. Thermally polymerized dicyclopentadiene/vinyl aromatic resins // Daughenbaugh N.E., Goodfellow D.G., Riedl D.A. – 1996. – p. 9.
- 45) Patent № 4650829 USA. Novel hydrocarbon resins and their use in adhesives // Bossaert B., Lepert A., Lechat J., Hughes V.L., Yap R.C.C. – 1987. – p. 6
- 46) Patent № 5693731A USA. Polymerization of dicyclopentadiene // Williams T.J., Schmid J.J. – 1997. – p. 18.
- 47) Patent № 2008112106A1 World Intellectual Property Organization. Ethylene/dicyclopentadiene/norbornene terpolymer materials having desirable structural

- and thermal properties // Baugh L.S., Berluche E., Patil A.O., Poole B.J., Robinson K.D., Squire K.R. – 2008. – p. 80.
- 48) Патент № 2073022С1 Россия. Способ получения пленкообразующего сополимера // Зуев В.П., Тихонов Н.А., Софронова О.В., Екимова А.М., Силитрина Н.А. – 1997. – с. 6.
- 49) Patent № 2632316 France. Process for the preparation of petroleum resins suitable for the manufacture of printing inks, paints and varnishes // Badie P., Siebert J.M., Shah K., Milstead J.R. – 1989. – p. 10.
- 50) Patent № 5171793 USA. Hydrogenated resins, adhesive formylations and process for production of resins // Jonson C.B., Hentges S.G., Maroie S., Litz R.J. – 1992. – p. 8.
- 51) Patent № 100999564A China. Process for producing petrulum resin by hot polymerizing // Li C.L. – 2007. – p. 7.
- 52) Патент № 1427793A1 СССР. Способ получения нефтеполимерной смолы // Думский Ю.В., Беляков М.Е., Костин Н.И., Фолиянц А.Е., Логунова Т.Ю., Гвенцадзе Э.В., Мачутадзе А.Ш., Кульбашный Г.Н., Беридзе Г.Ю., Пайлодзе Б.Г. – 1996. – с. 5.
- 53) Патент № 2221815С2 Россия. Способ получения ненасыщенной светлой нефтеполимерной смолы // Думский Ю.В., Корчагин П.Ф., Думский С.Ю., Чередникова Г.Ф. – 2004. – с. 6.
- 54) Patent № 102382259A China. Industrial manufacture method for hydrogenated petroleum resin // Yanwei Q., Lei Z., Kailin W., Xiaojun S. – 2012. – с. 14.
- 55) Bikales, M., Overberger M. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering // New York, Wiley VCH, 1987. – ed. 2, – Vol. 5. p. 410-411.
- 56) Иванчев С.С. Радикальная полимеризация // Л.: Химия, 1985. – с. 280.
- 57) И.Л. Кнунянца. Химический энциклопедический словарь // М.: Сов. Энциклопедия, 1983. – с. 792.
- 58) Адельсон С.В., Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М. Технология нефтехимического синтеза // М.: Химия, 1985. – с. 608.

- 59) Яблонько Б.М., Танчук Ю.В. Сополимеры непредельных соединений и малеинового адгидрида // Нефтепереработка и нефтехимия, 1990. – № 39, – с. 45-55.
- 60) Brown P.G., Fujimori K. Solvent effects on the copolymerization of p-methoxystyrene with maleic-anhydride – an investigation into the mechanism of alternating copolymerization // Polymer, 1995. – V. 36, N. 5.– p. 1053-1059.
- 61) Ratzsch M. Schicht G., Arnold M. Photopolymerization of styrene with maleic anhydride // Chemical Papers, 1984. – V. 38, – N. 6.– p. 823-838
- 62) Klumperman B., Brown P.G. Interpretation of solvent effects on styrene-maleic anhydride copolymer sequence distribution and microstructure in terms of the bootstrap effect // Macromolecules. 1994. – V. 27. –p. 6100-6101.
- 63) Patent № 4117218A USA. High softening maleic anhydride copolymers // Li G.S. – 1978. – p. 3.
- 64) Бондалетов В. Г. Комплексная переработка жидких продуктов пиролизных производств этилена и пропилена : дис. докт. тех. наук., Томск, 2014. – с. 376.
- 65) Patent № 4403080A USA. Isomerization and polymerization of hydrocarbon resins // Hughes V.L. – 1983. – p. 4.
- 66) Patent № 4173699A USA. Process for manufacturing petroleum resins for adhesive thermofusible compositions // Borg P. – 1979. – p. 4.
- 67) Patent № 3709854 USA. Petroleum resins // Hepworth P., Ripley I., Scott N. – 1973. – p. 3.
- 68) Patent № 1039673A Canada. Petroleum resins // Lepert A. – 1978. – p. 20.
- 69) Patent № 3817953A USA. Petroleum resins // Yonger D. – 1974. – p. 5.
- 70) Patent № 777051A Great Britain. Improvements in or relating to polymers from piperylene concentrates // Exxon R.E. – 1957. – p. 10.
- 71) Patent № 2734046 USA. Process for preparing petroleum resins // Nelson J.F. – 1956. – p. 5.

- 72) Patent № 4562233A USA. Process for preparing light colored petroleum resins and resins produced thereby // Small A.B., Hughes V.L., Benitez F.M. – 1985. – p. 5.
- 73) Tao Y., Wei D., Rondming Z. Developing of Light Color C5 Petroleum Resin with Catalyst Complex // Chemical Industry and Engineering Progress, 2003. –V .22, N. 5. – p. 503-505.
- 74) Patent № 4276396A USA. Hydrocarbon resin and process for its preparation // Gwynn D.E. – 1981. – p. 4.
- 75) Patent № 3865797A USA. Process for the production of petroleum resins of varying softening points // Joy D.R. – 1975. – p. 3.
- 76) Патент № 2215752С1 Россия. Способ получения нефтеполимерной смолы // Попов Б.И., Рутман И.Г., Лиакумович А.Г., Азанов Р.З. – 2003. – с. 7.
- 77) Patent № 5310687A Japan. Preparation of petroleum resins // Kudou K., Kitagawa T., Kuribayashi H. – 1978. – p. 5.
- 78) Patent № 178262B3 Poland. Method of obtaining hydrocarbonaceous resins // Tecza W., Galka S., Gorniak L., Polaczek J., Tecza T. – 2000. – p. 4.
- 79) Patent № 5310686A Japan. Preparation of petroleum resin // Kudou K., Kitagawa T., Kuribayashi H. – 1978. – p. 5.
- 80) Patent № 4283518A USA. Process for manufacturing a petroleum resin // Wasita T., Nagano M., Tanaka K. – 1981. – p. 4.
- 81) Капуцкий Ф.Р. Получение углеводородных пленкообразующих смол из фракции С4 и других углеводородных мономеров // Вестник Белорус. гос. ун-та, 1999. – Сер. 2, № 3. – С. 11-14.
- 82) Патент № 2057764С1 Россия. Способ получения нефтеполимерных смол // Мардыкин В.П., Павлович А.В., Гапоник Л.В., Капуцкий Ф.Н. – 1996. – с. 3.
- 83) Рыпка А.М. Каталитическая олигомеризация олефинсодержащих фракций : Авторефер. канд. хим. наук, Львов, 2005 – с. 22.
- 84) Лесняк В.П. Синтез и химическая модификация нефтеполимерных смол на основе фракции С9 : дис. канд. хим. наук. Минск, 2005. – с. 144.

- 85) Patent № 61185516A Japan. Production of hydrocarbon resin // Ishiguro M. – 1986. – p. 6.
- 86) Patent № 53111388A Japan. Preparation of petroleum resin // Oozuru M., Saitou M. – 1978. – p. 4.
- 87) Азанов Р.З. Синтез нефтеполимерных смол на основе пиролизных C_5 , C_9 , C_{10} фракций углеводородов в присутствии каталитических комплексов $AlCl_3$: дис. канд. хим. наук, Казань, 2003. – с. 112.
- 88) Patent № 1551874A France. New petroleum resins // Broca J., Loree J.P., Howard S.R. – 1969. – p. 3.
- 89) Зарбов И., Матеева В., Кабаиванов В. Полимеризация пирооконденсатных нефтяных фракций C_5 и C_9 // Пластические массы, 1981. – № 9. – с. 54-55.
- 90) Шакирова Э.Г., Бондалетов В.Г. Олигомеризация фракции C_9 жидких продуктов пиролиза с использованием катализаторов $SnCl_4$ и $SbCl_5$ и бинарного катализатора на их основе // IV Международная конференция-школа по химии и физико-химии олигомеров «Олигомеры-2011», Казань, 30 мая – 4 июня 2011: сб. науч. тр. / Казань, 2011. Т. 2. С. 71.
- 91) Шакирова Э.Г., Бондалетов В.Г. Олигомеризация фракции C_9 с использованием каталитической системы $SnCl_4$ и $SbCl_5$ // Всероссийская молодежная конференция с элементами научной школы «Нефть и нефтехимия»: материалы / Казань, 2011. – с. 322-323.
- 92) Patent № 3951928 USA. Petroleum resin // Leckie M.A. – 1976. – p. 5.
- 93) Розенцвет В.А., Козлов В.Г., Саблина Н.А., Нестеров В.Н., Федорова З.Д., Мунасыпов Д.Н., Кирюхин А.М. Катионная олигомеризация пиролизной C_5 -фракции. Нефтехимия, 2018. – Т. 58, № 4. – с. 487–495.
- 94) Patent № 779454A Belgium. Polymerization processes using advanced friedel - crafts catalysts // Moody A.G., Ripley I.S. – 1973. – p. 13.

- 95) James H. C., Keith M., Teasdale A. J., Barlow S.J. Environmentally friendly catalysis using supported reagents: evolution of a highly active form of immobilised aluminium chloride // Society Chemical Communications, 1995. – p. 2037–2040.
- 96) Patent № 4686030 USA. Mild hydrocracking with a catalyst having a narrow pore size distribution // Ward J.W. – 1987. – p. 8.
- 97) Patent № 4846961 USA. Hydroprocessing catalyst with a Ni-P-Mo // Robinson P.R., Simpson H.D. – 1989. – p. 9.
- 98) Patent 4500424A USA. Desulfurization catalyst and process // Simpson H.D., Richardson R.L., Baron K. – 1985. – p. 10.
- 99) Patent № 4849093A USA. Catalytic aromatic saturation of hydrocarbons // Vauk D.A., Skripek M. – 1989. – p. 9.
- 100) Patent № 6310154B1 USA. Solid acids as catalysts for the preparation of hydrocarbon resins // Babcock L.M., Morrell D.G. – 2001. – p. 46.
- 101) Леоненко В.В., Новоселова Л.Ю., Петренко Т.В., Сафонов Г.А. Полимерные модификаторы для нефтяного битума из жидких продуктов пиролиза // Нефтепереработка и нефтехимия, 1997. – № 11. – С. 27-29.
- 102) Леоненко В.В., Сафонов Г.А. Получение тёмных нефтеполимерных смол // Нефтепереработка и нефтехимия, 1998. – № 8, – С. 29-32.
- 103) Новоселова Л.Ю. Каталитические системы Циглера-Натта для синтеза тёмных нефтеполимерных смол // Нефтепереработка и нефтехимия, 1999. – № 1. – с. 22-25.
- 104) Леоненко В.В., Новоселова Л.Ю., Петренко Т.В., Сафонов Г.А. Получение темных нефтеполимерных смол в присутствии катализаторов Циглера-Натта // Нефтехимия, 2009. – № 1. – с. 29-32
- 105) Patent № 2754288A USA. Petroleum resins using cyclodiene monomers // Baner F.W., Nelson J.F. – 1956. – p. 3.
- 106) Patent № 1408870A Great Britain. Synthetic resin derived from petroleum // Joy D.R. – 1973. – p. 5.

- 107) Patent № 2750353A USA. Petroleum resins by after-treatment with diolefins // Mirviss S.B., Banes F.W. – 1956. – p. 4.
- 108) Patent № 103242486A China. Method for preparing petroleum resin from C5 material by virtue of hydrogenation // Bu Q., Cao J., Chen Y., Huang X., Liu C. – 2013. – p. 7.
- 109) Patent № 2434182 France. Hydrocarbon resins and process for their preparation // Ferraris G., Cesca S. – 1980. – p. 17.
- 110) Patent № 4187362A USA. Synthetic resins derived from petroleum // Hepworth P., Ripley I.S. – 1980. – p. 5.
- 111) Patent № 102816281A China. Method for preparing C5 petroleum resin for traffic paint // Bu Q., Cao J., Huang X. – 2012. – p. 6.
- 112) Patent № 1158865A China. Processing method of carbon-5 fraction cation polymerization liquid // Peng Y., Liu J., Dai H. – 1997. – p. 7.
- 113) Patent № 102086251A China. Continuous alkali washing method of C5 petroleum resin // – 2011. – p. 5.
- 114) Патент № 707902A1 СССР. Способ очистки продуктов алкилирования от хлористого алюминия // Парашкина В.А., Сидлецкая З.Д., Кравченко Б.В. – 1980. – с. 5.
- 115) Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического синтеза // М.: «Химия», 1988. – с. 598.
- 116) Гальблауб О. А., Шайхиев И. Г., Фридланд С. В. Промышленная химия экология // Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), 2017. – с. 120.
- 117) Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. ч. 2. //М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004, 623 с.
- 118) Осипова Г.В. Химия и физика полимеров. ч.1. //Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т., 2010, 132 с.
- 119) Хувинк Р., Ставерман А. Химия и технология полимеров. т.1, Основы химии и физики полимеров. //Л., Химия, 1965, с. 512.

- 120) Кулезнов В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. //М.: КолосС, 2007. – 367
- 121) G.Q. Wang, W.X. Zhang, J.C. Liang, G.Y. Chen, Z.Y. Wei, Long Zhang. Preparation of C5 petroleum resins using Et₃NHCl-AlCl₃ as catalyst. Asian Journal of Chemistry; Vol. 25, No. 5 (2013), p. 2829-2832
- 122) Y. X. Peng, J. L. Liu, L. F. Cun & H. S. Dai. Cationic polymerization of 1,3-pentadiene in the presence of arenes. Polymer Bulletin. Vol. 35, (1995), p. 393-397
- 123) Veronique Bennevault-Celton, Nezha Badi, Herve Cheradame. Cationic polymerization of dienes VIII: Is the elimination of cross-linking by a bulky electron donor a general behavior in the presence of aluminium trichloride? European Polymer Journal. Vol. 45, (2009) p. 837-845.
- 124) E. Sauer. Mechanism of the Diels-Alder reaction. Advances in chemistry. 1969. T. 38, n. 4. p. 624–661.
- 125) Patent № 6403743B1 USA. Petroleum resins and their production with supported catalyst // Clark J. H., Lewtas Kenneth, Shorrock J. K., Garcia M. L., Wilson K., Chisem J. – 2002. – p.14.
- 126) Patent № 752884A Great Britan. Petroleum resins using cyclodiene monomers // – 1956. – p. 12
- 127) Атаманенко О.П. Олигомеризация пиперилена и пипериленовой фракции в присутствии комплексных катализаторов на основе хлористого алюминия // Нефтехимия, Том XXVII, №1.