



(51) МПК
C08F 240/00 (2006.01)
C08F 6/02 (2006.01)
C08F 6/08 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C08F 240/00 (2019.02); *C08F 6/02* (2019.02); *C08F 6/08* (2019.02)

(21)(22) Заявка: 2018125610, 11.07.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 11.07.2018

Дата регистрации:
 18.06.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 11.07.2018

(45) Опубликовано: 18.06.2019 Бюл. № 17

Адрес для переписки:

634055, г. Томск, пр-кт Академический, 4,
 Федеральное государственное бюджетное
 учреждение науки Институт химии нефти
 Сибирского отделения Российской академии
 наук (ИХН СО РАН)

(72) Автор(ы):

Восмериков Александр Владимирович (RU),
 Бондалетов Владимир Григорьевич (RU),
 Бондалетова Людмила Ивановна (RU),
 Восмерикова Людмила Николаевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
 учреждение науки Институт химии нефти
 Сибирского отделения Российской академии
 наук (ИХН СО РАН) (RU),
 Федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего
 образования "Национальный
 исследовательский Томский
 политехнический университет" (ФГАОУ ВО
 НИ ТПУ) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: МАНАНКОВА А.А. и др.
 Известия Самарского научного центра
 РАН. Специальный выпуск "Безопасность.
 Технологии. Управление", т.1, 2007, с.68-70.
 RU 2326896 C1, 20.06.2008. RU 2218358 C1,
 10.12.2003. ДУМСКИЙ Ю.В.,
 Нефтеполимерные смолы, Москва, Химия,
 1988, с.7-14. JP 0062064811 A, 23.03.1987.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕТЛЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения нефтеполимерных смол, применяемых для получения лакокрасочных материалов. Описан способ получения нефтеполимерных смол полимеризацией непредельных соединений фракции жидких продуктов пиролиза прямогонных бензинов в присутствии каталитической системы с последующей дезактивацией каталитической системы 1,2-эпоксипропаном. Каталитическая система содержит цеолит H-ZSM-5/20% Al₂O₃,

пропитанный CoCl₂ в количестве 2,0-3,0% от веса фракции, и Al(C₂H₅)₂Cl, взятый в мольном отношении 1-1,2:1 по отношению к CoCl₂. Процесс проводят при температуре 65-95°C в течение 120 мин. Технический результат – сокращение продолжительности процесса, снижение температуры процесса, а также снижение расхода катализатора за счет возможности его вторичного использования. 1 табл., 11 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08F 240/00 (2006.01)
C08F 6/02 (2006.01)
C08F 6/08 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C08F 240/00 (2019.02); C08F 6/02 (2019.02); C08F 6/08 (2019.02)(21)(22) Application: **2018125610, 11.07.2018**(24) Effective date for property rights:
11.07.2018Registration date:
18.06.2019

Priority:

(22) Date of filing: **11.07.2018**(45) Date of publication: **18.06.2019 Bull. № 17**

Mail address:

**634055, g. Tomsk, pr-kt Akademicheskij, 4,
Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
uchrezhdenie nauki Institut khimii nefi Sibirskogo
otdeleniya Rossijskoj akademii nauk (IKHN SO
RAN)**

(72) Inventor(s):

**Vosmerikov Aleksandr Vladimirovich (RU),
Bondaletov Vladimir Grigorevich (RU),
Bondaletova Lyudmila Ivanovna (RU),
Vosmerikova Lyudmila Nikolaevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
uchrezhdenie nauki Institut khimii nefi
Sibirskogo otdeleniya Rossijskoj akademii nauk
(IKHN SO RAN) (RU),
Federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Natsionalnyj issledovatel'skij
Tomskij politekhnicheskij universitet" (FGAOU
VO NI TPU) (RU)**

(54) METHOD OF PRODUCING LIGHT PETROLEUM POLYMER RESINS

(57) Abstract:

FIELD: paint industry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing petroleum polymer resins used to produce paintwork materials. Described is a method of producing petroleum polymer resins by polymerization of unsaturated compounds of a fraction of liquid pyrolysis products of straight-run gasolines in the presence of a catalyst system with subsequent deactivation of the catalyst system with 1,2-epoxypropane. Catalyst system contains zeolite H-ZSM-

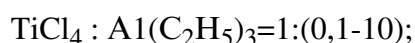
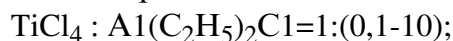
5/20 % Al₂O₃, impregnated with CoCl₂ in amount of 2.0–3.0 % of the weight of the fraction, and Al (C₂H₅)₂Cl, taken in molar ratio of 1–1.2:1 with respect to CoCl₂. Process is carried out at temperature 65–95°C for 120 minutes.

EFFECT: reduction of process duration, reduction of process temperature, as well as reduction of catalyst consumption due to possibility of its secondary use.

1 cl, 1 tbl, 11 ex

Изобретение относится к технологии полимеров и может быть использовано для получения связующего, применяемого для получения лакокрасочных материалов.

Известен способ получения нефтеполимерных смол (НПС) [Патент РФ №2326896, МПК C08F 240/00. Оpubл. 20.06.2008 г.] каталитической полимеризацией непредельных соединений фракции жидких продуктов пиролиза прямогонных бензинов с пределами выкипания от 130 до 190°C, содержащей от 60 до 70% непредельных углеводородов, в том числе от 13 до 18% циклопентадиена и от 32 до 37% дициклопентадиена в присутствии каталитических систем на основе титана четыреххлористого и алюминийорганических соединений при мольных соотношениях:



при температуре от 0 до 20°C и продолжительности реакции от 5 до 60 мин с последующей дезактивацией каталитической системы 1,2-эпоксипропаном. Продукты взаимодействия каталитической системы с 1,2-эпоксипропаном остаются в составе полученной смолы. Данный способ позволяет получать светлые нефтеполимерные смолы. К недостаткам данного способа относится необходимость использования титана четыреххлористого в высокой концентрации (2%), характеризующегося повышенной гидролизуемостью под воздействием воды, которая может находиться в сырье и воздухе, что приводит к выделению хлористого водорода и, как следствие, частичной дезактивации каталитической системы и повышению коррозионной активности реакционной массы по отношению к используемому оборудованию. Появление продуктов гидролиза TiCl_4 приводит к снижению качества (помутнению)

нефтеполимерных смол. Кроме того, дезактивацию TiCl_4 после окончания процесса полимеризации требуется производить 1,2-эпоксипропаном при мольном соотношении более 1:4.

Наиболее близким к предлагаемому является способ получения нефтеполимерных смол полимеризацией непредельных соединений фракции жидких продуктов пиролиза прямогонных бензинов с пределами выкипания от 130 до 190°C, содержащей от 60 до 70% непредельных углеводородов, в том числе от 13 до 18% циклопентадиена и от 32 до 37% дициклопентадиена в присутствии каталитической системы $\text{CoCl}_2\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ при мольном соотношении компонентов 1,0:1,0 в течение 180 мин при температуре 100°C [Мананкова А.А., Бондалетов В.Г. Известия Самарского научного центра РАН. Спецвыпуск «Безопасность. Технологии. Управление». Т. 1. 2007. С. 68-70]. Синтез и дальнейшая дезактивация каталитической системы 1,2-эпоксисоединениями приводят к получению светлых смол, но синтез требует повышенного расхода компонента CoCl_2 в связи с отсутствием системы его улавливания и регенерации, повышенных температур (100°C) и продолжительности реакции - 180 мин.

Задачей предлагаемого изобретения является упрощение технологии получения светлых нефтеполимерных смол: сокращение продолжительности и температуры процесса, а также снижение расхода катализатора.

Поставленная задача решается за счет полимеризации непредельных соединений фракции жидких продуктов пиролиза прямогонных бензинов с пределами выкипания от 130 до 190°C, содержащей от 60 до 70% непредельных углеводородов, в том числе от 13 до 18% циклопентадиена и от 32 до 37% дициклопентадиена, под действием каталитической системы - цеолит H-ZSM-5, смешанный со связующим веществом (20%

Al₂O₃), пропитанной CoCl₂ в количестве 2,0-3,0% от веса катализатора, и Al(C₂H₅)₂Cl, взятый в мольном отношении 1 - 1,2:1 по отношению к CoCl₂ при температуре 75-85°C и продолжительностью реакции 120 мин с последующей дезактивацией каталитической системы 1,2-эпоксипропаном. Продукты взаимодействия каталитической системы с 1,2-эпоксипропаном остаются в составе полученной смолы. Катализатор H-ZSM-5/20% Al₂O₃, пропитанный CoCl₂ в количестве 2,0-3,0% от веса фракции, промывается горячей фракцией жидких продуктов пиролиза и после добавления свежего Al(C₂H₅)₂Cl используется вторично.

Катализатор H-ZSM-5/20% Al₂O₃ получен известным способом [Патент РФ №2382814, МПК⁷ C10G 35/095, B01J 29/48. Оpubл. 27.02.2010 г.]. Перед пропиткой CoCl₂ катализатор нагревают при температуре 400°C в течение 60 мин. Внесение CoCl₂ в катализатор осуществляют его пропиткой насыщенным раствором CoCl₂ в этаноле. Количество CoCl₂ контролируют гравиметрически по его остаточному содержанию в спиртовом растворе. Непосредственно перед синтезом каталитическую систему прогревают при температуре 150°C в течение 120 мин.

Использование предлагаемого способа позволяет:

1. Проводить реакцию в мягких условиях при низкой температуре 65-95°C.
2. Сократить продолжительность процесса от 180 до 120 мин.
3. Получить светлую НПС.
4. Снизить потери CoCl₂ и многократно использовать катализатор H-ZSM-5/20% Al₂O₃, пропитанный CoCl₂.

Полученный эффект можно объяснить высокой кислотностью и каталитической активностью системы, связанной с особой формой поверхностных соединений CoCl₂, высокой пористостью цеолита, обеспечивающей доступность мономеров фракции к основному активному центру системы CoCl₂, высокой механической прочностью и низкой истираемостью поверхности цеолита, возможностью освобождения поверхности каталитической системы от нефтеполимерных смол путем отмычки углеводородным растворителем и ее регенерации, и как следствие, возможностью многократного использования.

Предлагаемый способ получения светлых НПС подтверждается следующим примером:

В трехгорлый стеклянный реактор с обратным холодильником и якорной мешалкой загружают 100 г каталитической системы (цеолит H-ZSM-5 + 20% Al₂O₃ + 2% CoCl₂) и 200 г предварительно перегнанной фракции жидких продуктов пиролиза. Затем в токе азота при включенной с небольшой скоростью вращения мешалки загружают 10 мл раствора Al⁺Et₂Cl в гептане с концентрацией 0,2 г/мл. После загрузки фракции и каталитической системы реакционную массу при перемешивании нагревают до 65-95°C и продолжают перемешивать в течение 120 мин.

Затем реакционную массу охлаждают до 34°C и в реактор при перемешивании в течение 2 мин подают 1 г 1,2-эпоксипропана, после чего температуру повышают до 60°C и продолжают перемешивать еще в течение 30 мин. Далее реакционную массу - основной продукт, сливают, отделяя от катализатора, и в другом аппарате при температуре 190-200°C и остаточном давлении 50 мбар отгоняют от непрореагировавших углеводородов. Катализатор при температуре 40-50°C при включенной мешалке промывают ксилолом, который передается на дистилляцию, при

этом растворенная нефтеполимерная смола объединяется с основным продуктом. Выход нефтеполимерной смолы после первой загрузки катализатора равен 110 г, что составляет 55% от загруженной фракции, выход после второй загрузки составляет 48%.

Примеры синтезов НПС с использованием различных соотношений компонентов каталитической системы и содержания CoCl_2 при варьировании температуры и времени процесса приведены в таблице.

Таким образом, предлагаемый способ позволяет отказаться от использования в качестве основного компонента катализатора четыреххлористого титана, требующего в 5 раз больше дезактиватора, чем в предлагаемом способе, при этом исключается возможность коррозии оборудования. Возможно многократное использование катализатора, что приводит к увеличению выхода продукта на используемый катализатор.

Таблица

Влияние состава каталитической системы и условий синтеза на выход и цвет нефтеполимерных смол

№ синтеза	Каталитическая система, г			Температура синтеза, °С	Время синтеза, мин	Выход НПС, %	Цвет НПС, мг I ₂ /100 г
	H-ZSM-5/20 % Al ₂ O ₃	CoCl ₂	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl				
1	98	2	2	65	120	45	100
2	98	2	2	75	120	54	120
3	98	2	2	80	120	54	130
4	98	2	2	85	120	55	130
5	98	2	2	95	120	57	250
6	96	3	4	85	120	60	300
7	99	1	1	85	120	37	100
8	98	2	4	85	120	36	120
9	98	2	1	85	120	38	260
10	98	2	2	85	150	63	320
11	98	2	2	85	90	40	120

(57) Формула изобретения

Способ получения нефтеполимерных смол полимеризацией непредельных соединений фракции жидких продуктов пиролиза прямогонных бензинов в присутствии каталитической системы с последующей дезактивацией каталитической системы 1,2-эпоксипропаном, отличающийся тем, что в качестве каталитической системы используют гетерогенный катализатор, содержащий цеолит H-ZSM-5, смешанный со связующим веществом - оксидом алюминия (20% Al₂O₃), пропитанный хлоридом кобальта (CoCl₂) в количестве 1,0-3,0% от веса катализатора, и диэтилалюминий хлорид Al(C₂H₅)₂Cl, взятый в мольном отношении 1,0-1,2:1 по отношению к хлориду кобальта (CoCl₂), процесс проводят при 65-95°С в течение 120 мин.