

Р.О. Субтельний, О.М. Оробчук, Ю.А. Курташ, Б.О. Дзіняк
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

СУСПЕНЗІЙНА КООЛІГОМЕРИЗАЦІЯ ВУГЛЕВОДНІВ ФРАКЦІЇ C₉ З ВИКОРИСТАННЯМ ГІДРОПЕРОКСИДУ ІЗОПРОПІЛБЕНЗОЛУ

© Субтельний Р.О., Оробчук О.М., Курташ Ю.А., Дзіняк Б.О., 2012

Описано одержання коолігомерів на основі вуглеводневої фракції C₉ рідких продуктів піролізу шляхом суспензійної коолігомеризації. Встановлено основні закономірності та вибрано оптимальні умови процесу коолігомеризації суміші ненасичених вуглеводнів фракції C₉.

Ключові слова: суспензійна коолігомеризація, вуглеводнева фракція, ініціатор, коолігомер.

The synthesis of cooligomers on the base of hydrocarbon fraction of liquid products of pyrolysis C₉ by suspension cooligomerization. The major features of the cooligomerization process of mixture of unsaturated hydrocarbons fraction C₉ have been investigated and optimum conditions have been selected.

Keywords: suspension cooligomerization, hydrocarbons fraction, initiator, cooligomer.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями

У процесах виробництва олефінів (насамперед етилену) одержують значну кількість (до 35 % мас.) побічних продуктів – рідких продуктів піролізу (РПП). Вони являють собою складну суміш різноманітних вуглеводнів: олефінів, ароматичних, циклічних, вінілароматичних та інших.

До складу РПП входить зокрема фракція C₉ (423...473 К), яка містить значну кількість (до 60 % мас.) алкенилароматичних та дієнових вуглеводнів і використовуються переважно для одержання коолігомерів, відомих під назвою нафтополімерні смоли (НПС) [1]. Такі коолігомери використовуються як синтетичні замітники дорогих та дефіцитних продуктів природного походження (каніфоль, альбумін, рослинні олії), дорогих інден-кумаронових і феноло-формальдегідних смол, у лакофарбових антикорозійних композиціях.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Процес коолігомеризації фракцій РПП за радикальним механізмом реалізований у промисловості. Технологічно відбувається олігомеризація у розчині – у цьому випадку частина вуглеводнів фракції є мономерами, а інша (насичені вуглеводні) – розчинник. У результаті одержують олігомеризат – розчин коолігомеру, виділення якого є складним та енергоємним і передбачає в умовах виробництв використання атмосферної та вакуумної дистиляції.

Серед недоліків методу, що використовується у промисловості (ініційована олігомеризація), слід назвати необхідність застосування високих температур реакції (453...473 К), тривалість реакції (6...8 год), складність виділення цільових продуктів, невисоку молекулярну масу отриманих коолігомерів (600...900) та достатньо значне їх забарвлення (40...100 мг I₂/100 мл). Відомими ініціаторами таких процесів є: ацилперокси, гідроперокси, термостабільні алкіл перокси. У ряді робіт досліджувалися використання амінопероксидних та кремнійорганічних пероксидів [1, 2].

Одним із шляхів вирішень цих проблем є використання дисперсійної (суспензійної та емульсійної полімеризації) [3,4].

Нами запропоновано використовувати суспензійну коолігомеризацію ненасичених вуглеводнів фракції C₉ рідких продуктів піролізу дизельного палива. Цей метод дає змогу значно знизити температуру процесу (на 100...120 К) та тривалість реакції (на 3 год) [3, 5].

Мета роботи полягала в розробленні технології виробництва коолігомерів на основі ненасичених вуглеводнів фракції C₉ рідких продуктів піролізу дизельного палива шляхом суспензійної коолігомеризації.

Обговорення результатів

Як ініціатор коолігомеризації фракції C₉ обрано гідропероксид ізопропілбензолу (кумілгідропероксид), який використовували у вигляді 80 % розчину у суміші ароматичних вуглеводнів (торгова назва Trigopox K-80 фірми Akzo Nobel).

Як сировину для одержання коолігомерів використовували фракцію C₉ РПП дизельного палива за такими характеристиками: густина – 915 кг/м³; бромне число – 115 г Br₂/100г; молекулярна маса – 102; вміст ненасичених сполук до 45 %, зокрема стиrolу 17,85 %, вінілтолуолів 6,99 %, дициклопентадієну 18,00 %, індену 1,25 %.

Для порівняння проводили коолігомеризацію за промисловим методом (у розчині) з використанням ініціатора та термічну (без ініціатора). Коолігомеризацію проводили в ампулах з нержавіючої сталі, у середовищі інертного газу (аргону). Вуглеводні, що не прореагували (з олігомеризату), відділяли, здійснюючи атмосферну (тиск 0,11 МПа, температура куба 453 К) та вакуумну (залишковий тиск 3–4 гПа, температура куба 450 К) дистиляції олігомеризату. При цьому в кубі одержували коолігомер.

Таблиця 1

Залежність виходу та фізико-хімічних характеристик коолігомерів від умов ініціювання (коолігомеризація в розчині; T = 373 К, τ = 6 год; концентрація ініціатора 1,0%мас.)

Найменування показника	Коолігомеризація в розчині	
	Термічна (без ініціатора)	Ініційована
Вихід НПС, %мас.	7,8	15,4
Бромне число НПС, г Br ₂ / 100 г	34,0	20,4
Температура розм'якшення, К	343	358
Колір за ЙМШ, мг I ₂ /100 мл	60	60

Як видно з даних дослідів (табл. 1), термічна коолігомеризація не забезпечує достатньо високого виходу продукту. Використання ініціатора дає змогу збільшити вихід продукту вдвоє за вищого значення температури розм'якшення. Слід зазначити, що отриманий так коолігомер характеризується доволі значним показником кольору (60 мг I₂/100 мл), що значно обмежує можливість подальшого використання.

Суспензійну коолігомеризацію фракції C₉ у присутності кумілгідропероксиду проводили у тригорлій колбі, оснащентій мішалкою. Сировину (фракцію C₉) і воду у відповідних співвідношеннях подавали у тригорлу колбу, туди ж додавали розраховану кількість ініціатора і стабілізатор суспензії (полівініловий спирт) чи емульгатор. Після завантаження реагенти інтенсивно перемішували за допомогою мішалки і одночасно нагрівали до заданої температури. Відтак одержану суміш розділяли у ділильній воронці, відфільтровували та досушували у вакуум-сушильній шафі за температури 70 °С.

Для одержаного продукту визначали: вихід (у перерахунку на фракцію C₉), ненасиченість (бромне число), показник кольору за йодометричною шкалою (ЙМШ) і температуру розм'якшення. Результати суспензійної коолігомеризації наведено у табл. 2, 3.

Таблиця 2

Суспензійна коолігомеризація типу “олія у воді” (T = 333 К, τ = 5 год; концентрація ініціатора 1,0%мас.)

Найменування показника	Співвідношення фракція C ₉ : вода		
	1:1	1:1,5	1:2
Вихід НПС, %мас.	14,3	15,2	16,0
Бромне число НПС, г Br ₂ / 100 г	16,1	18,5	21,8
Температура розм'якшення, К	338	338	348
Колір за ЙМШ, мг I ₂ /100 мл	30	30	20

Отримані дані свідчать про те, що підвищення частки води у рецептурі суспензійної коолігомеризації типу “олія у воді” загалом сприяє перебігу процесу. Характерно, що підвищення виходу, ненасиченості та температури розм’якшення зростає із збільшенням кількості води у реакційному середовищі. Це, ймовірно, пояснюється можливістю утворення одноріднішої за складом та стійкої суспензії. Однак приріст виходу коолігомеру із збільшенням частки води вдвоє є незначним і становить близько 2 % мас.

Показник кольору отриманих коолігомерів є невисоким (20...30 мг I₂/100 мл за йодометричною шкалою) і незначно змінюється із зміною співвідношення компонентів суспензійної коолігомеризації. Зміна бромного числа, яке характеризує ненасиченість коолігомеру, корелюється із зміною виходу продукту.

Для одержання зворотної суспензії типу “вода в олії” використовували емульгатор 2-го роду – полігліцерол полірицинолеат (1,0 % мас).

Таблиця 3

Суспензійна коолігомери́зація типу “вода в олії”
($T = 333\text{ K}$, $\tau = 5\text{ год}$; концентрація ініціатора 1,0 % мас.)

Найменування показника	Співвідношення фракція C ₉ : вода		
	2:1	1:1	1:2
Вихід НПС, % мас.	13,4	12,1	6,9
Бромне число НПС, г Br ₂ / 100 г	18,0	22,8	23
Температура розм’якшення, К	347	350	351
Колір за ЙМШ, мг I ₂ /100 мл	30	30	30

Найвищий вихід коолігомеру (13,4 % мас) спостерігається за співвідношення фракція C₉ : вода 2:1. Збільшення частки води в вихідній суспензії приводить до зниження виходу продукту на відміну від суспензії “олія у воді”. Загалом суспензійна коолігомери́зація типу “вода у олії” є чутливішою до зміни співвідношення дисперсійних фаз та середовища, це простежується на основі значної зміни виходу коолігомеру від збільшення частки води – вихід коолігомеру зменшується на 6,5 % мас.

Слід відмітити, що при температурах досліджень дициклопентадієн не вступає у радикальну коолігомери́зацію. Отриманий після дистиляції відгін буде збагачено дициклопентадієном і може використовуватися як ефективна сировина на існуючих установках коолігомери́зації вуглеводневої сировини. Зокрема, коолігомери́зація атмосферного та вакуумного дистилятів процесу суспензійної коолігомери́зації типу “вода у олії” дала змогу отримати цільовий продукт із виходом 32,0 % мас (при 453 К, 6 год).

Висновки

Встановлено, що порівняно із промисловим методом, використання суспензійної коолігомери́зації дозволяє при суттєвому зниженні температури (на 120 °С) та тривалості процесу (на 2 год.) одержувати коолігомери із співставимим виходом і бромним числом. Поряд з тим коолігомери отримані шляхом суспензійної коолігомери́зації характеризуються значно нижчим показником кольору (20...30 мг I₂/100мл) у порівнянні і з промисловим методом – 60 мг I₂/100мл, що ймовірно пояснюється невисокою температурою процесу та відсутністю реакцій окислення. Це дозволяє розширити застосування даних коолігомерів у різноманітних лакофарбових композиційних матеріалах. Одержані таким методом коолігомери відповідають вимогам ТУ У 6-05743160.020-99 на смолу нафтополімерну лакофарбову синтетичну.

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. *Химия и технология нефтеполимерных смол.* – М.: Химия, 1999. – 302 с. 2. Субтельный Р.О. *Одержання коолігомерів на основі суміші ненасичених вуглеводнів з використанням амінопероксидів.* Автореф. дис... канд. техн. наук: 05.17.04 / Нац. ун-т "Львівська політехніка". – Львів, 2005. – 20 с. 3. Мітіна Н.С., Заїченко О.С., Братичак М.М., Політікова Л.Г. *Водно-дисперсійні плівкоутворювачі на основі кополімерів ненасиченої фракції C₉ термолізу нафти. Синтез та властивості // Хімічна промисловість України.* – 2006. – № 3. – С. 14–17. 4. Субтельный Р.А., Дзиняк Б.О. *Суспензионная соолигомери́зація смеси углеводородов с использованием перекиси бензоила // Сборник трудов IV Межд. Конф.-школы по химии и физикохимии олигомеров.* – Казань, 30 мая – 4 июня 2011 г. Том 2. – С. 91. 5. Субтельный Р.А. *Суспензионная коолигомери́зація побочных продуктов процесса пиролиза / Субтельный Р.А., Оробчук О.М., Курташ Ю.А., Дзиняк Б.О. // Материалы Межд. науч.-практ. конф. "Нефтегазопереработка-2011".* – Уфа, 2011. – С. 65–66.