

Т.О. Ворончак, З.Г. Піх, І.Є. Никулишин, А.М. Рипка
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

ЗАЛЕЖНІСТЬ ВЛАСТИВОСТЕЙ КООЛІГОМЕРІВ ВІД УМОВ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНОЇ ОЛІГОМЕРИЗАЦІЇ ФРАКЦІЇ C₉

© Ворончак Т.О., Піх З.Г., Никулишин І.Є., Рипка А.М., 2012

Досліджено, як зміна умов гетерогенно-каталітичної олігомеризації фракції C₉, а саме вмісту каталізатора в реакційній суміші, тривалості олігомеризації та температури процесу, позначається на основних властивостях синтезованих цим способом коолігомерів. Проаналізовано отримані залежності, розглянуто можливі причини отриманих закономірностей.

Ключові слова: фракція C₉, гетерогенно-каталітична олігомеризація, коолігомери, середня молярна маса, ненасиченість, колірність.

It was studied, how the conditions of C₉ fraction heterogeneous catalytic cooligomerization, namely the catalyst content in the reaction mixture, cooligomerization duration and temperature, affect the main properties of cooligomers synthesized by this method. Obtained dependences were analyzed, and possible reasons for obtained regularities were considered.

Key words: C₉ fraction, heterogeneous catalytic oligomerization, cooligomers, average molar weight, unsaturation, colour.

Постановка проблеми

Утилізація фракцій рідких продуктів піролізу вуглеводнів є актуальною проблемою, яка має як економічне, так і екологічне значення. Отримання із цих фракцій коолігомерних продуктів (нафтополімерних смол), які мають широкий спектр застосувань, є найраціональнішим способом їх утилізації. Пропонований нами метод отримання коолігомерів із фракцій рідких продуктів піролізу ґрунтується на використанні гетерогенних каталізаторів кислотного типу алюмосилікатної природи. Отже, пошук ефективного каталізатора, який дає змогу отримувати коолігомери із достатньо високим виходом та задовільними властивостями, а також встановлення оптимальних умов процесу синтезу коолігомерів є основним завданням наших досліджень.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

У попередніх дослідженнях як каталізатори олігомеризації фракції C₉ було випробувано ряд алюмосилікатних матеріалів, а саме цеоліти (NaX, NaY, CaA, природний кліноптилоліт), природні глинисті матеріали (бентонітова глина, каолін, палигорськіт, монотермітова глина, монтморилоніт), які попередньо піддавали кислотній активації [1, 2]. Найефективнішими із названих каталізаторів виявилися активований монтморилоніт та активована бентонітова глина, а також дещо меншою мірою – палигорськіт. Процес синтезу коолігомерів в присутності оптимального із досліджених каталізаторів – активованої бентонітової глини – було вивчено при різних умовах та встановлено, як при цьому змінюється вихід продукту [3]. Крім того, вивчено можливість багатократного використання цього каталізатора [4].

Властивості коолігомерів із фракцій продуктів піролізу визначають можливі сфери їх застосування, адже залежно від призначення до них ставляться різні вимоги [5]. Зокрема важливими є такі показники, як молекулярна маса, температура розм'якшення, колір, ненасиченість. Ці показники можуть суттєво відрізнятися для продуктів, отриманих із однієї сировини, за однаковою методикою і в присутності одного каталізатора, але за різних умов.

Мета роботи. Дослідження залежності основних властивостей коолігомерів від умов їх одержання (вміст гетерогенного каталізатора, тривалість процесу, температура).

Матеріали і методи. Об'єкт досліджень – фракція C_9 рідких продуктів піролізу дизельного палива (РПП ДП), вміст ненасичених компонентів в якій становив приблизно 55 %. Основними з них є стирол ($\approx 19\%$), дициклопентадієн ($\approx 18\%$) та вінілтолуоли ($\approx 8\%$). Головним насиченим компонентом фракції C_9 є ксилол.

Готували каталізатор, активізуючи природну бентонітову глину розчином кислоти. Активували 13 % сірчаною кислотою в кількості 60 % моногідрату від маси абсолютно сухої речовини глини за неперервного інтенсивного перемішування. Температура активації – 100°C , тривалість – 6 год. [6, 7]. Після активації глину кілька разів промивали дистильованою водою. Промитий каталізатор відфільтровували та сушили.

Олігомеризацію фракції C_9 рідких продуктів піролізу здійснювали в тригорлій колбі, оснащений мішалкою і холодильником при продуванні інертним газом (аргоном). Колбу поміщали в термостат, нагрітий до температури процесу. Олігомеризацію здійснювали при температурах $40\text{--}140^\circ\text{C}$ протягом 1–6 год за постійного інтенсивного перемішування. Кількість каталізатора в реакційній суміші 1–15 %. Перед використанням каталізатор сушили при $100\text{--}150^\circ\text{C}$ впродовж однієї години. Після завершення олігомеризації каталізатор відфільтровували під вакуумом. Олігомеризат послідовно піддавали атмосферній та вакуумній відгонці до одержання в залишку нафтополімерної смоли (НПС).

Основні властивості коолігомерів визначали так. Колірність встановлювали шляхом порівняння 10% розчину коолігомеру в бензолі із стандартною йодометричною шкалою (ОСТ 1430-77). Ненасиченість (бромне число (БЧ)) визначали за стандартною методикою. Температуру розм'якшення (Т розм.) визначали методом кільця і кулі (ГОСТ 10506-73). Середню молярну масу (СММ) НПС визначали криоскопічним методом у бензолі. Густина НПС визначали за допомогою ваг Вестфалія-Мора (ГОСТ 3900-85).

Результати і обговорення

1. Залежність властивостей коолігомеру від вмісту каталізатора в реакційній суміші

Із збільшенням вмісту каталізатора в реакційній суміші середня молекулярна маса продукту зменшується. Особливо це помітно за зростання концентрації каталізатора в п'ять разів (від 1 до 5 % вмісту).

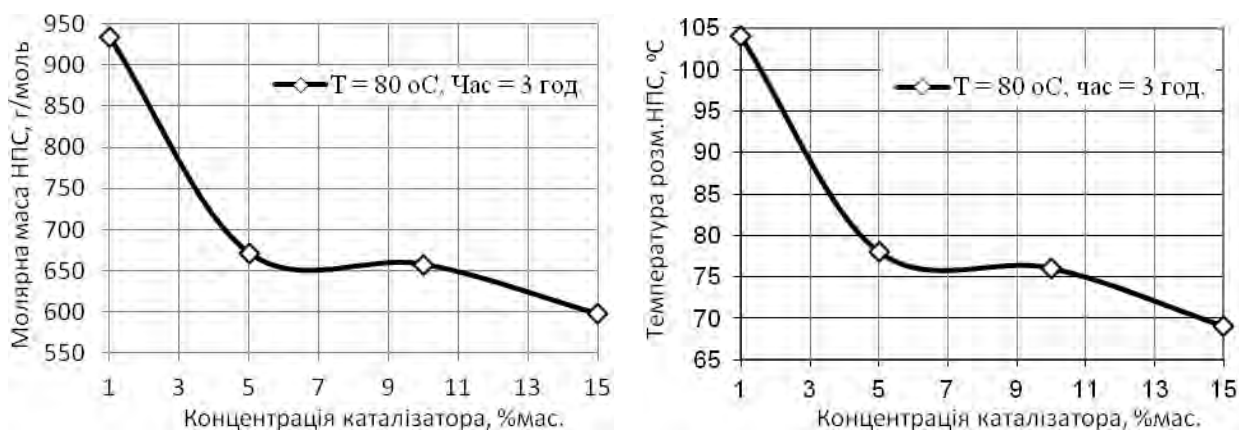


Рис. 1–2. Залежність середньої молярної маси та температури розм'якшення НПС від вмісту каталізатора в реакційній суміші

Такий результат можна назвати закономірним. Із збільшенням вмісту каталізатора зростає кількість активних центрів, на яких може відбуватися ріст олігомерних ланцюгів. Чим більше ланцюгів одночасно зароджуються, тим меншою буде молекулярна маса отриманих продуктів, особливо враховуючи обмежений вміст ненасичених компонентів та відносно короткий час процесу.

Залежність температури розм'якшення коолігомерів від вмісту каталізатора має аналогічний характер. Очевидно, значення температури розм'якшення є функцією середньої молярної маси, принаймні за певних умов проведення олігомеризації.

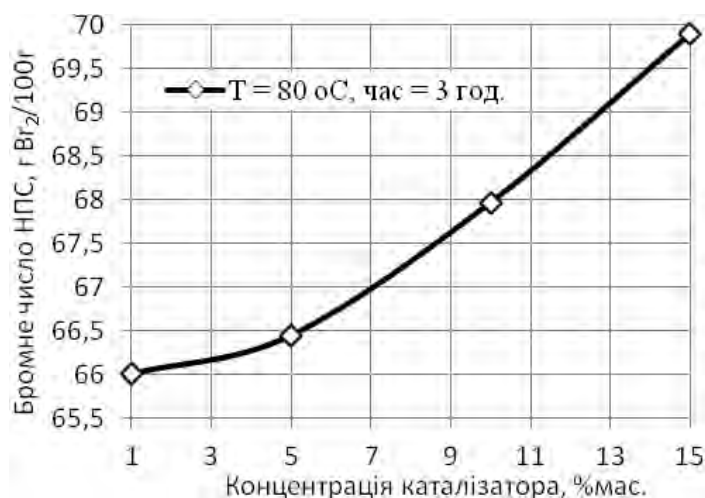


Рис. 3. Залежність бромного числа НПС від вмісту каталізатора в реакційній суміші

Залежність ненасиченості коолігомеру від вмісту каталізатора чітка: із зростанням кількості каталізатора в реакційній суміші бромне число зростає. Частково це можна пояснити зменшенням молярної маси продукту (див. рис. 1).

Таблиця 1

**Залежність густини НПС від кількості каталізатора в реакційній суміші
(T=80°C, час = 3 год)**

Концентрація каталізатора, % мас.	1	5	10	15
Густина НПС, кг/м ³	1069	1072	1071	1070

Значення густини НПС за зміни кількості каталізатора коливається у вузьких межах. Припущення про зв'язок між молекулярною масою та густиною, висловлене в [1], тут підтвердити не вдалося, оскільки різниця молекулярних мас є не дуже великою. Хоча олігомер із найвищою молекулярною масою і характеризується найменшою густиною, проте коливання значень молекулярних мас продуктів, отриманих при 5, 10 та 15%, занадто незначні, щоб помітною стала різниця густин коолігомерів. Ймовірно тут більшою мірою впливали інші фактори, такі як особливості проведення відгонки та похибка визначення.

Результати досліджень колірності коолігомерного продукту свідчать про те, що вона не залежить від кількості каталізатора і становить 130 мгI₂/100г.

2. Залежність властивостей коолігомеру від тривалості олігомеризації

Залежності середньої молекулярної маси та температури розм'якшення від тривалості олігомеризації мають екстремальний характер. Із збільшенням тривалості олігомеризації від однієї до трьох годин отримуються смоли із меншою молекулярною масою і відповідно нижчою температурою розм'якшення. Однак із подальшим підвищенням тривалості процесу молярна маса зростає. При цьому при температурах 100 та 120°C зростання значно більше, ніж при 80°C.

Така закономірність не збігається з відомими залежностями полімеризаційних процесів. Адже із зростанням тривалості олігомеризації більша кількість молекул мономерів може приєднатися до зростаючого коолігомерного ланцюга і, відповідно, вищою буде молекулярна маса продукту. Проте так відбувається лише при тривалості процесу понад 3 год.

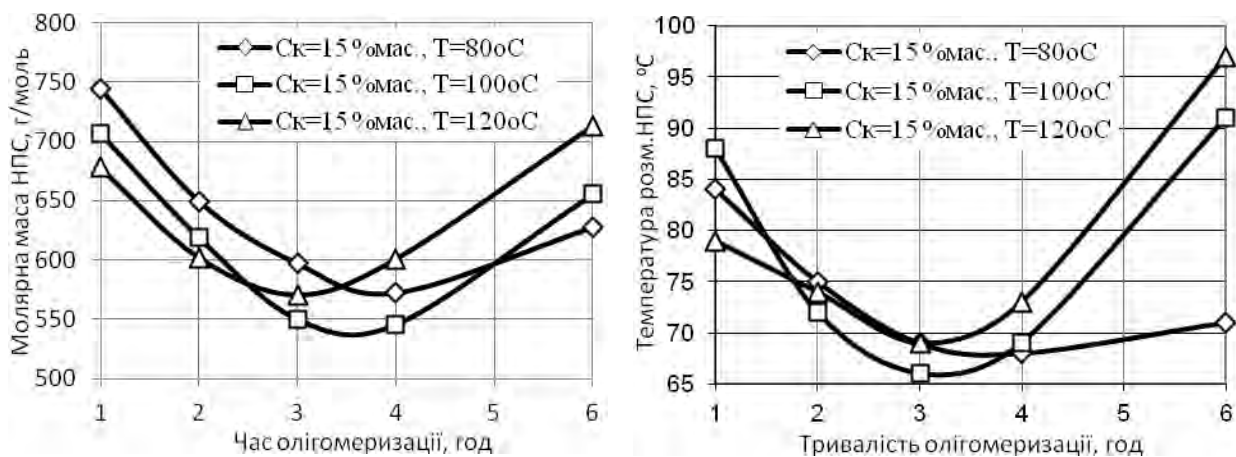


Рис. 4-5. Залежність середньої молярної маси та температури розм'якшення НПС від тривалості олігомеризації

Очевидно, одержані дані експериментальних досліджень визначаються особливостями гетерогеннокаталітичного процесу. Враховуючи складність та неоднорідність поверхні каталізатора [6, 7], можна стверджувати, що частина активних центрів є легкодоступною для мономерів, а решта зосереджені у щілинах, порах та інших важкодоступних місцях. Процес дифузії мономерів до цих активних центрів навіть за інтенсивного перемішування займає певний час. Крім того, коолігомер, що зростає на активному центрі, розміщеному у вузькій щілині, не може досягти великих розмірів як через складність доступу до нього мономерів, так і через фізичні перешкоди. Тому можна припустити, що впродовж першої години олігомеризації ріст коолігомерів відбувається переважно на легкодоступних активних центрах, де вони можуть досягти більших розмірів. З часом зростає частка олігомерів, отриманих на важкодоступних активних центрах, що позначається на значеннях середньої молекулярної маси НПС. Цим, очевидно, й можна пояснити зниження молекулярної маси з підвищенням тривалості коолігомеризації від 1 до 3 год. Із збільшенням тривалості молекулярна маса НПС зростає.

Таблиця 2

Залежність бромного числа та густини НПС від тривалості олігомеризації ($C_k = 15\%_{\text{мас.}}$)

T, °C	Час, год.	БЧ, г Br ₂ /100г	Густина, кг/м ³
80	1	71,4	1075
	2	70,5	1072
	3	69,9	1070
	4	69,1	1070
	6	69,7	1071
100	1	79,6	1075
	2	73,2	1071
	3	68,5	1074
	4	72,0	1071
	6	80,6	1080
120	1	83,8	1072
	2	80,7	1072
	3	78,0	1074
	4	79,4	1071
	6	81,5	1081

Результати досліджень залежності бромного числа коолігомерів від тривалості процесу, подані в табл. 2, свідчать про те, що ненасиченість синтезованих коолігомерів залишається високою в усьому часовому інтервалі (1–6 год.) – 68.5 – 81.5 г Br₂/100г.

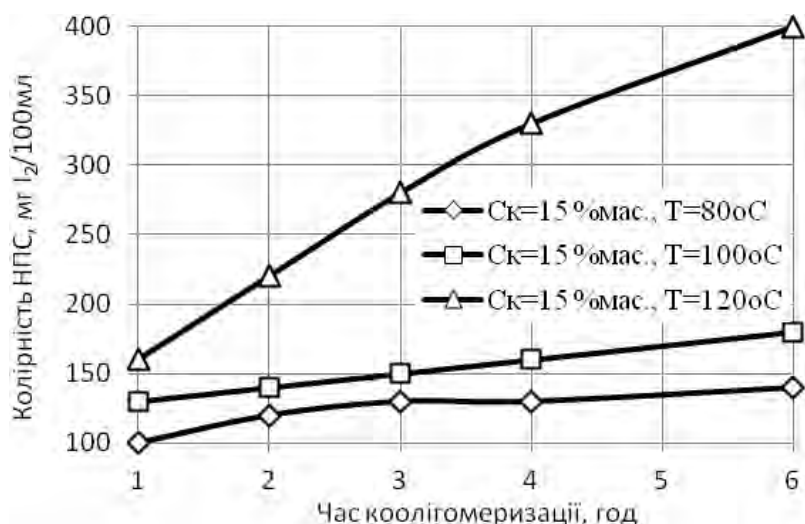


Рис. 6. Залежність колірності НПС від тривалості олігомеризації

Збільшення тривалості коолігомеризації в інтервалі температур 80–120°C призводить до збільшення колірності продуктів. Проте, якщо при 80°C збільшення часу процесу в шість разів (від 1 до 6 год.) підвищує колір всього на 40 одиниць, а при 100°C на 50 одиниць, то при 120°C колірність із збільшенням тривалості реакції істотно зростає. Якщо при часі коолігомеризації 1 год різниця колірності між продуктами, отриманими при 80 і 120°C, становить 60 одиниць, то при 3 год – 150, а за тривалості коолігомеризації 6 год величина колірності продуктів становить 260 мгI₂/100мл.

3. Залежність властивостей коолігомеру від температури олігомеризації

Підвищення температури олігомеризації, яке помітно підвищує вихід НПС [3], впливає також і на всі основні властивості продукту.

Таблиця 3

Залежність властивостей коолігомеру від температури олігомеризації (Ск = 15 %мас.)

Час, год.	Т, °C	СММ, г/моль	Т розм., °C	БЧ, г Вг ₂ /100 г	Густина, кг/м ³
1	80	745	84	71,4	1075
	100	707	88	79,6	1075
	120	678	79	83,8	1072
2	80	650	75	70,5	1072
	100	619	72	73,2	1071
	120	602	74	80,7	1072
3	40	773	90	68,3	1073
	60	663	77	71,0	1073
	80	597	71	69,9	1070
	100	550	66	68,5	1074
	120	571	69	78,0	1074
	140	742	87	75,1	1087
4	80	572,6	68	69,1	1070
	100	545,34	69	72,0	1071
	120	601,08	73	79,4	1071
6	80	628	71	69,7	1071
	100	655	91	80,6	1080
	120	714	97	81,5	1081

Як свідчать експериментальні дані, бромне число коолігомерів із підвищенням температури процесу зростає. Особливо це помітно при температурах понад 80°C. Основними причинами підвищення ненасиченості НПС є зниження молекулярної маси та інтенсифікація олігомеризації дициклопентадієну, а також протікання олігомеризації останнього за метатезисним механізмом із розкриттям циклу [8, 9].

Зміна середньої молекулярної маси, а також температури розм'якшення із підвищенням температури мають екстремальний характер. Тобто із збільшенням температури молекулярна маса спочатку знижується, але після досягнення певного значення температури починає зростати. Температура цього екстремуму залежить від тривалості процесу і становить не менше 120°C за тривалості 1 год, 100°C – 3 год. і не більше 80°C – 6 год. Підвищення температури сприяє обриву зростаючих олігомерних ланцюгів, чим, ймовірно, і пояснюється зниження молекулярної маси НПС із зростанням температури.

Після досягнення вказаного екстремального значення температури молекулярна маса продукту починає зростати. Як відомо, за високих температур мономери можуть вступати в реакцію радикальної термічної олігомеризації. Цей процес при високих температурах може проходити паралельно із каталітичною олігомеризацією. Безумовно, це явище виникає і у випадку олігомеризації фракції C₉ РПП ДП. Так, якщо при температурах нижчих за 80°C термічної олігомеризації практично не відбувається і всі макромолекули коолігомеру є отриманими за катіонним механізмом на активних центрах каталізатора, то з подальшим підвищенням температури певна частка макромолекул коолігомеру може утворюватися і за радикальним механізмом при термічному ініціюванні ланцюга. Чим вища температура процесу, тим вищою є частка макромолекул коолігомеру, утворених термічно.

Відомо також, що НПС, отримані за радикальним механізмом, характеризуються вищою молекулярною масою, ніж коолігомери, отримані каталітично. Зокрема це було чітко підтверджено нами при порівнянні існуючих методів отримання НПС на прикладі олігомеризації суміші, що моделює склад фракції C₉ [2]. Тобто за певної температури вплив цього фактора (збільшення частки макромолекул коолігомеру з високою молекулярною масою, утворених термічно) починає переважати вплив фактора зниження молекулярної маси коолігомерів, утворених за катіонним механізмом. Саме в цьому місці, очевидно, й спостерігається нижній екстремум. Загалом радикальна олігомеризація відбувається помітно повільніше, ніж іонна, і вимагає значно більшої тривалості процесу, що є одним з її недоліків [5]. Ось чому за тривалості олігомеризації 6 год зростати молекулярна маса починає вже при 80°C, а при 1 год – не раніше ніж при 120°C.

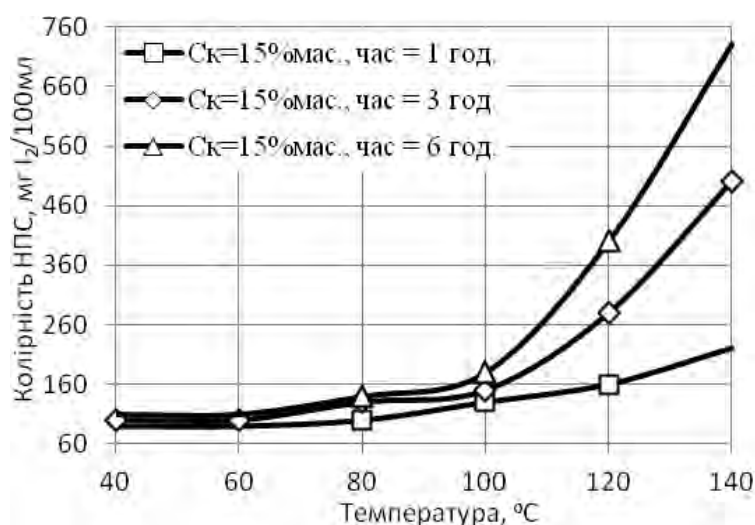


Рис. 7. Залежність колірності НПС від температури олігомеризації

Як видно із рис. 7, із підвищенням температури колірність коолігомеру зростає. Причому при температурах 40–100°C це зростання відбувається повільно, а з підвищенням температури понад 100°C спостерігається стрімке погіршення кольору. Це стосується олігомеризації тривалістю 3 та 6 год. За тривалості 1 год навіть за температур, вищих за 100°C, кардинального підвищення колірності не відбувається і остання зростає лінійно. Як попередньо зазначалося, темний колір НПС зумовлюється насамперед олігомеризацією дициклопентадієну. За підвищених температур отримується коолігомер із більшим вмістом дициклопентадієнових (та інденових) ланок, що й є причиною зростання колірності та суттєвого потемніння продукту.

Висновки

На основі отриманих результатів експериментальних досліджень можна зробити висновок про те, що властивості коолігомерів, синтезованих із фракції C₉ РПП ДП, значно змінюються при зміні умов процесу. При цьому найбільшою мірою на властивості НПС впливає температура олігомеризації, хоча і концентрація каталізатора, і тривалість процесу мають помітний вплив. Однією із важливих переваг каталітичної олігомеризації порівняно з радикальною (як термічною, так і ініційованою) є можливість регулювати властивостей кінцевого продукту шляхом зміни умов його отримання. Проведені дослідження дали змогу встановити оптимальні умови ведення процесу коолігомеризації з метою досягнення заданих властивостей цільового продукту. Так, якщо бажаною є низька колірність, олігомеризацію необхідно вести при нижчих температурах та тривалості. Щоб отримати НПС із високою молекулярною масою, слід проводити процес за низького вмісту каталізатора, нижчої температури та більшої тривалості. Підвищенню ненасиченості сприяє зростання температури та концентрації каталізатора.

1. Nykulyszyn I., Pich Z., Woronczak T., Urbaniak W. *Synteza żywic z ubocznych produktów przerobu ropy naftowej. Kataliza heterogeniczna // Recultywacja i rewitalizacja terenów zdegradowanych. Praca zbiorowa pod redakcją prof. Grzegorza Maliny. Poznań. – 2011. – К. 107-118.* 2. Ворончак Т.О., Никулишин І.Є., Піх З.Г., Рипка Г.М. *Гетерогенно-каталітична олігомеризація олефінівмісних фракцій продуктів піролізу вуглеводневої сировини // Катализ и нефтехимия. – 2012. – № 20. – С. 125-130.* 3. Ворончак Т.О., Піх З.Г., Никулишин І.Є., Рипка Г.М. *Дослідження закономірностей гетерогеннокаталітичної коолігомеризації фракції C₉ при використанні активованої бентонітової глини в якості каталізатора // Вісник національного університету «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2011. – № 700. – С. 198–201.* 4. Ворончак Т.О., Піх З.Г., Никулишин І.Є., Рипка Г.М. *Отримання нафтополімерних смол із побічних продуктів етиленових виробництв при багатократному використанні гетерогенного каталізатора // Хімічна промисловість України. – 2011. – № 4. – С. 56–60.* 5. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. *Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.* 6. Мухленов И.П., Добкина Е.И., Дерюжжина В.И., Сороко В.Е. *Технология катализаторов. – Л.: Химия, 1989. – 272 с.* 7. Steudel A., Batenburg L.F., Fischer H.R., Weidler P.G., Emmerich K. *Alteration of swelling clay minerals by acid activation // Applied Clay Science. – 2009. – № 44. – С. 105–115.* 8. Y. Qian, K. Dono, J. Huang et al. *Ring-Opening Metathesis Polymerization of Dicyclopentadiene Catalyzed by Titanium Tetrachloride Adduct Complexes with Oxygen-Containing Ligands // J. Appl. Polym. Sci. – 2001. – V. 81. – № 3. – P. 662–666.* 9. D. Schaubroeck, S. Brughmans, C. Vercaemst et al. *Qualitative FT-Raman investigation of the ring opening metathesis polymerization of dicyclopentadiene // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2006. – № 254. – P. 180–185.*