

ТЕХНОЛОГІЯ ПРОДУКТІВ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ

УДК 678. 747

Д.Б. Кічура

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

ОДЕРЖАННЯ РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ ОЛІГОМЕРІВ НА ОСНОВІ ФРАКЦІЇ C₅ ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ

© Кічура Д.Б., 2010

Описано процес одержання реакційноздатних олігомерів і вивчено вплив температури процесу, концентрації малеїнового ангідриду та ініціатора на фізико-хімічні характеристики синтезованих сполук. Встановлено основні закономірності перебігу процесу, створено емпіричну математичну модель, на основі якої підтверджені оптимальні умови.

In this paper an approach to reactivity oligomers, the influence of the temperature, concentrations of the maleinic anhydride and initiators of physical and chemical characteristics synthesized compounds were presented. The major features of the process have been determined. The developed empirical mathematical model of the process, on the base mathematical model have been established optimal conditions.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Більшість нафтопереробних, нафто- та коксохімічних виробництв України має чималу кількість продуктів вторинної переробки нафти та її фракцій. Піддаючи такі відходи олігомеризації, синтезують реакційноздатні олігомери (РО), які називають вуглеводневими чи нафтополімерними смолами через їх походження. Під час виробництва етилену утворюється значна кількість рідких продуктів піролізу (РПП), що є доступним і дешевим сировинним джерелом для отримання РО. Залежно від вихідної сировини та умов піролізу вихід і вуглеводневий склад окремих фракцій РПП дуже відрізняється. У легких РПП на сучасних етиленових установках як побічний продукт переважно утворюється фракція C₅, яку можна гідрувати на селективних паладієвих каталізаторах, а також використовувати для синтезу вуглеводневих олігомерів із заданим спектром властивостей.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. РО одержують радикальною олігомеризацією без чи з участю ініціатора чи каталітичною олігомеризацією ненасичених вуглеводнів. Під час піролізу бензину вихід фракції C₅ становить близько 20 ... 25 % мас., а для газойля – 10 ... 20 % мас. Ця фракція містить цінні дієнові мономери: ізопрен, піперилен, циклопентадієн (ЦПД), метил-ЦПД, вміст яких знаходиться в межах 35 ... 60 % мас. [1 – 3]. Найпоширенішим методом одержання РО залишається радикальна олігомеризація ненасичених вуглеводнів з участю ініціатора, тому актуальною проблемою є вдосконалення існуючих технологічних процесів одержання РО, використовуючи нові високоефективні ініціатори або їхні суміші.

Фракція C₅ насамперед є цінною сировиною для одержання ЦПД і ДЦПД, які застосовують як мономери у синтезі каучуків, антипіренів, ферроцену та інших синтетичних сполук, що мають цінні властивості. На основі цих сполук отримують вуглеводневі аlicyclic та поліестрені смоли, які є майбутнім хімії оліго- й полімерних сполук. Крім того, ДЦПД є вихідною сировиною для синтезу адамантану – важливого продукту для фармацевтичної хімії. Спирти, альдегіди, кислоти, аміни й амідні, отримані на основі ЦПД і ДЦПД, широко застосовуються у парфумерній

промисловості, хімії лаків, синтетичних смол, емульгаторів, еластомерів, мастильних матеріалів та синтезу інших органічних похідних [4 – 8].

Мета роботи – запропонувати можливість застосування побічного продукту етиленового виробництва, а саме: фракції C_5 для синтезу реакційноздатних олігомерів на основі малеїнового ангідриду.

Експериментальна частина. Як сировину для синтезу РО використовували фракцію C_5 РПП бензину та малеїновий ангідрид (МА). МА має високу реакційну здатність, застосовується у виробництві полімерів, фармацевтичних препаратів, присадок, хімікатів, зокрема значна його частина припадає на виробництво пластмас – це поліестерні й алкідні смоли, де його застосування уможливило створювати алкідні покриття з підвищеною ударною в'язкістю та тривалим терміном використання. Олігомеризацію фракції з МА проводили в термостатованому реакторі з нержавіючої сталі (марка Х18Н9Т) об'ємом $1 \times 10^{-3} \text{ м}^3$ у середовищі аргону за надлишкового тиску 0,5...0,7 МПа, який забезпечує перебіг реакції у рідкій фазі. Ініціатор коолігомеризації та мономер вводили на початку реакції. Для цього після досягнення необхідної температури реактор, із попередньо завантаженими фракцією, ініціатором і мономером, встановлювали в термостат. Після закінчення олігомеризації визначали бромне число та густину олігомеризату, а вуглеводні, що не прореагували, вилучали за допомогою атмосферної (тиск 0,1 МПа, температура 463 К) та вакуумної (залишковий тиск 3...4 гПа, температура 473 К) дистиляцій.

Для того, щоб дати вичерпну характеристику вихідної сировини та синтезованих РО, використовували такі методи аналізу: **хімічні** – визначення функціональних чисел: бромного, епоксидного, кислотного, омилення; **інструментальні; фізичні** – визначення густини, в'язкості, показника заломлення, кольору, розчинності, сумісності, температури розм'якшення, молекулярної маси, твердості; **фізико-хімічні** – газо-рідинна хроматографія (ГРХ), інфра-червона спектроскопія (ІЧС).

Обговорення результатів. Мета роботи – дослідити вплив вуглеводневого складу вихідної сировини та природу ініціатора на вихід та основні фізико-хімічні характеристики РО. Як ініціатор олігомеризації використано пероксид ди-*трет*-бутилу (ПДТБ) – $((\text{CH}_3)_3\text{CO})_2$, вміст активного кисню 10, 94 % мас., температура піврозпаду 421 ...466 К, один з найкращих ініціаторів для синтезу РО на основі фракцій РПП.

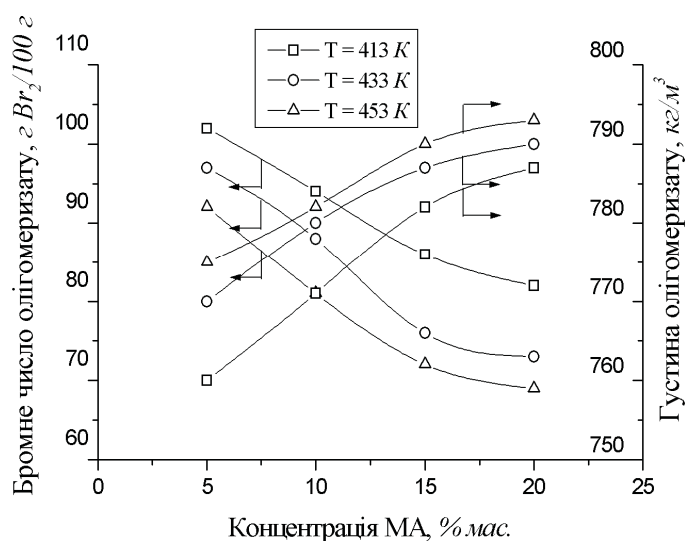


Рис. 1. Залежність бромного числа та густини олігомеризату від концентрації МА та температури процесу коолігомеризації

На рис. 1 зображено вплив концентрації комономеру – МА на густину та ненасиченість олігомеризату. Як показують отримані експериментальні дані, найменша густина олігомеризату та бромне число синтезованих РО існують за температури 413 К. В інтервалі температур 433 ... 453 К ненасиченість смоли інтенсивно зменшується до кількості МА в реакційній суміші 15 % мас., подальше підвищення концентрації МА не супроводжується значним зменшенням бромного числа олігомеризату, а відтак і його густини.

Основними кількісними характеристиками РО є ненасиченість або бромне число та вихід. Як бачимо з рис. 2, вихід РО зростає як за збільшення температури процесу, так і за підвищення концентрації МА. Хоча зростання температури процесу ефективно до 453 К, температура 473 К не забезпечує значного підвищення як виходу РО, та його ненасиченості. Концентрація комономеру 20 % мас. не виправдовує себе, оскільки бромне число зменшується мало, МА повільно вступає в реакцію, що підтверджує й незначне збільшення виходу олігомеру лише на 2 ... 3 %.

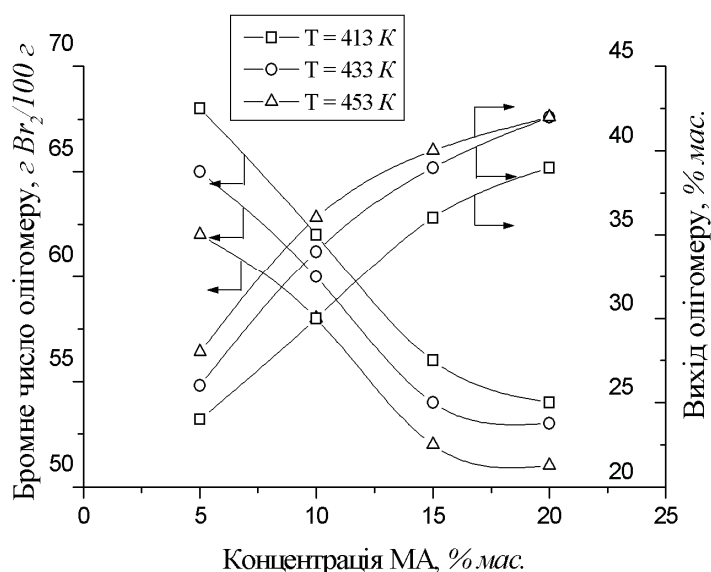


Рис. 2. Вплив концентрації МА та температури процесу коолігомеризації на густина та ненасиченість олігомеру

У результаті проведених досліджень показано можливість застосування фракції С₅ РПП бензину для синтезу РО на основі МА. Для вивчення впливу температури процесу концентрації комономеру й ініціатора на фізико-хімічні показники малеїнізованих РО проведено дослідження методом планування експерименту. Дослідження та оптимізація можливі за допомогою статистичних методів. Пошук оптимумів вищеперечислених параметрів здійснювали за схемою повного факторного експерименту типу 2^k, де k = 3 – кількість факторів. На основі попередніх досліджень були вибрані межі зміни експериментальних факторів і використано метод найменших квадратів.

Ефективність оцінювали за такими основними функціями: Y₁ – бромне число малеїнізованого РО, з Br₂/100 г; Y₂ – число омилення, мг KOH/г; Y₃ – температура розм'якшення, К; Y₄ – молекулярна маса, в.о. Відкинувши члени рівняння регресії, в яких коефіцієнти виявилися незначними, одержали математичну модель реакції олігомеризації:

$$Y_1 = 15 - 1,5x_1 + 7x_2 - 5x_3 + 9x_1x_3;$$

$$Y_2 = 48 + 19x_2 + 9x_3 + 5x_2x_3;$$

$$Y_3 = 36 + 25x_1 + 5x_2;$$

$$Y_4 = 75 + 51x_1 + 11x_3.$$

Оптимізацію олігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції С₅ РПП проводили з метою одержання задовільних фізико-хімічних показників РО: концентрація комономеру – 15 % мас.,

температура реакції – 433 К, кількість ініціатора – 0,06 моль/л. Отже, на основі математичної моделі реакції визначено оптимальні умови проведення процесу модифікації, що збігаються з експериментальними даними.

Висновки. На основі проведених експериментальних досліджень та оптимізації процесу з метою синтезу РО з поліпшених фізико-хімічними показниками встановили, що на ненасиченість РО впливають усі три чинники процесу коолігомеризації (температура, концентрація МА та ініціатора), на число омілення впливають лише концентрації МА та ініціатора, а молекулярна маса та температура розм'якшення РО залежать від температури процесу та відмінний вплив мають концентрації МА та ініціатора відповідно. Загалом синтезовані РО є прозорими, добре розчинними у різних розчинниках сполуками, деякі з них в'язкі – це залежить від кількості МА, що можуть застосовуватись як плівкоутворювальні компоненти лакофарбових композицій з певним наперед заданим спектром властивостей.

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. *Химия и технология нефтеполимерных смол.* – М.: Химия, 1999. – 302 с. 2. Бекирова Л. *Нефтеполимерные смолы в СНГ // Лакокрасочные материалы.* – 2008. – № 3. – С. 88 – 95. 3. Бондалетов В. Г., Бондалетова Л. И., Садырина Е. А. *Исследование реакционной способности мономеров дициклопентадиеновой фракции при полимеризации под действием $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_3$ // Материалы Международной научно-практической конференции "Нефтегазопереработка и нефтехимия-2007" (Уфа (РФ)).* – 2007. – С. 183 – 184. 4. Мананкова А.А., Бондалетов В.Г., Джумаева Т.Б. *Исследование полимеризации дициклопентадиеновой фракции с использованием каталитических систем на основе алюминийорганических соединений и солей переходных металлов, никеля и кобальта // Материалы Международной научно-практической конференции "Нефтегазопереработка и нефтехимия-2007" (Уфа (РФ)).* – 2007. – С. 240 – 241. 5. Думский Ю.В., Чередникова Г.Ф., Думский С.Ю., Попов Ю.В., Бутов Г.М. *Нефтеполимерные смолы для лако-красочной промышленности: вчера, сегодня, завтра // Тезисы докладов 8-й Международной научно-практической конференции «Лаки и краски 2004: состояние и тенденции развития».* (Москва (РФ)). – 2004. – С. 29. 6. Кичура Д. Б., Дзиняк Б.О. *Новое в технологии производства продуктов нефтепереработки и нефтехимии // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции "Нефтепереработка и нефтехимия-2007".* (Уфа (Россия)). – 2007. – С. 177 – 178. 7. Кичура Д. Б., Дзиняк Б. О., Курташ Ю. А., Рыпка Г. М., Мудра О. З. *Переработка побочных продуктов нефтехимических производств // Тезисы докладов международной научно-практической конференции "Нефтепереработка-2008".* (Уфа (РФ)). – 2008. – С.169. 8. Кичура Д. Б., Піх З. Г. *Синтез та властивості реакційноздатних олігомерів на основі фракцій $C_5 - C_9$ рідких продуктів піролізу // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування".* – 2009. – № 644. – С. 141 – 145.