

Т.І. Червінський, О.В. Шуст, М.М. Братичак
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

ПЕРОКСИДНІ ФЛУОРВМІСНІ ОЛІГОМЕРИ ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ НАФТОПОЛІМЕРНИХ СМОЛ

© Червінський Т.І., Шуст О.В., Братичак М.М., 2010

Вивчено процес хімічної модифікації пероксидної похідної епоксидної смоли ЕД-24 (ППЕС) флуорвмісним спиртом-теломером $C_9H_4F_{16}O$ (ФСТ- C_9) у присутності каталітичної системи 18-краун-6 + $ZnCl_2$. Встановлено вплив кількості каталізатора, температури та тривалості процесу на швидкість реакції взаємодії ППЕС з ФСТ- C_9 . Синтезовано та охарактеризовано новий пероксидний олігомер, що містить атоми флуору (ФПО). Структура ФПО підтверджена ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. Запропоновано використовувати ФПО для одержання на основі фракції C_9 піролізу вуглеводнів нової нафтополімерної смоли з флуорвмісними групами.

Chemical modification of peroxy derivative of ED-24 epoxy resin (PDER) by fluorine-containing $C_9H_4F_{16}O$ alcohol-telomer (FAT- C_9) in the presence of 18-Crown-6+ $ZnCl_2$ catalytic system has been investigated in this work. The effect of catalyst amount, as well as temperature and process time on the reaction rate has been determined. A new peroxy oligomer containing fluorine atom (FPO) has been synthesized and described. The FPO structure has been confirmed by IR-spectroscopy. It has been suggested to use synthesized FPO for the production of new petroleum resin with fluorine-containing groups on the basis of pyrolysis C_9 fraction.

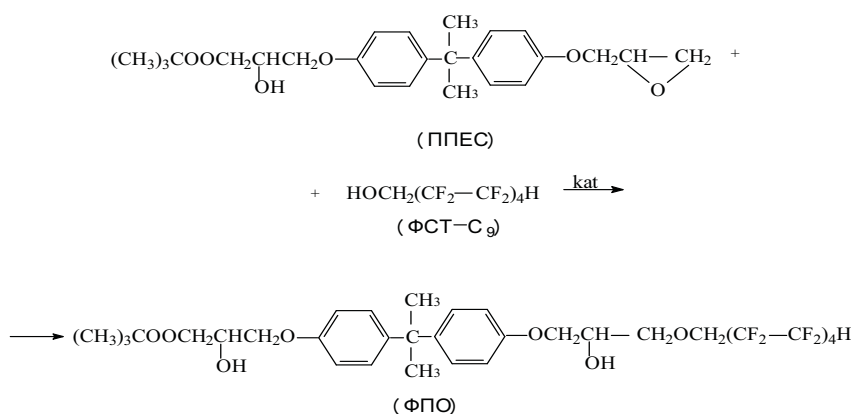
Постановка проблеми. Відомо, що олігомери з лабільними -О-О- групами порівняно з низькомолекулярними пероксидами мають більшу стабільність під час зберігання та є безпечнішими під час їхнього використання. В останнє десятиліття для синтезу пероксидних олігомерів (ПО) використовують епоксидні смоли різної будови [1]. Такі ПО, синтезовані на основі епоксидних смол, порівняно з вихідними сполуками є термореактивними продуктами і тому під час нагрівання утворюють вільні радикали, що дає змогу використовувати їх як ініціюючі агенти у процесах полімеризації, поліконденсації та структурування полімерних композиційних систем [2, 3]. Водночас на особливу увагу заслуговують пероксидні олігомери, молекули яких одночасно містять лабільний -О-О- зв'язок та залишкові епоксидні групи. Це дає можливість використання таких ПО для одержання на основі залишкової фракції C_9 піролізу вуглеводнів нафтополімерних смол (НПС) з функціональними групами. Такі НПС знайшли застосування як для одержання захисних антикорозійних покриттів на основі епокси-олігомерних сумішей, так і для модифікації експлуатаційних характеристик нафтових бітумів. Однак для покращання певних експлуатаційних властивостей виробів на основі НПС (пластичність, стійкість до різких перепадів температури, вогнестійкість) необхідно, щоб НПС у своєму складі містили гетероатомні, зокрема флуорзаміщені функціональні групи. Присутність такої функціональної групи, на наш погляд, дасть змогу регулювати як фізико-механічні, так і теплові характеристики полімерних виробів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Відомо, що за піролізу бензинових та дизельних фракцій, з метою одержання етилену утворюється піроконденсат, що є побічним продуктом

процесу [4]. Піроконденсат розділяють на вузькі фракції, серед яких на особливу увагу заслугове фракція С₉, яка містить у своєму складі значну кількість стиrolу, вінілтолуенів, дициклопентадієну, індену та інших ненасичених вуглеводнів [5]. Водночас світова практика показує, що таку фракцію найкраще використовувати для одержання нафтополімерних смол, які застосовуються у лакофарбовій, поліграфічній, паперовій, гумово-технічній та інших галузях промисловості тощо [6]. НПС у промисловості одержують термічною полімеризацією фракції С₉. Отримані термічною полімеризацією НПС, крім ненасичених подвійних зв'язків, не містять інших функційних груп, що значно обмежує область застосування таких, доволі дешевих, олігомерів. На кафедрі хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка» впродовж останніх років ведуться систематичні наукові роботи із створення НПС, які містять різноманітні функціональні групи (карбокисильні [7], епоксидні [8], пероксидні [9], гідроксильні [10]), присутність яких значно розширює сферу використання НПС, зокрема для створення захисних лакових покриттів на основі промислових епоксидних смол тощо. Водночас НПС з новими (флуорвмісними) функціональними групами (НПСФ) у джерелах літератури не були описані.

Мета роботи – розробити метод синтезу на основі доступної епоксидної смоли ЕД-24 олігомеру, який би одночасно містив атоми флуору та реакційно здатні пероксидні групи. Вивчити можливість використання такого олігомеру для одержання на основі фракції С₉ піролізу вуглеводнів нової нафтополімерної смоли з флуорвмісними групами.

Експериментальна частина. Синтез пероксидного флуорвмісного олігомеру (ФПО) можна подати таким рівнянням:



Вихідні речовини. Пероксидну похідну епоксидної смоли (ППЕС) отримували за методикою, описаною в [11]. Для синтезованої ППЕС було знайдено: молекулярну масу (M_n) 470 г/моль, вміст епоксидних груп (е.ч.) 9,2 % та вміст активного кисню ([O]_{акт}) 2,45 %. Флуорвмісний спирт-теломер (ФСТ-С₉) формули С₉Н₄Ф₁₆О з M_n 432 г/моль використовували без додаткового очищення із вмістом основного продукту 99,1 %. Каталізатором реакції слугувала каталітична суміш, що складалась з 18-краун-6 та хлориду цинку. Вуглеводневу фракцію С₉ піролізу вуглеводнів, відібрану з установки піролізу дизельної фракції у концерні «Лукоор» м. Калуш Івано-Франківської області, використовували без додаткового очищення.

Методика проведення кінетичних досліджень. Кінетичні дослідження процесу хімічної модифікації ППЕС ФСТ-С₉ здійснювали у тригорлому реакторі з механічним перемішуванням, обладнаному термометром і зворотним холодильником. У реактор завантажували спиртові розчини ППЕС та ФСТ-С₉, після чого реакційну суміш термостатували до потрібної температури (313, 323 або 333 К) та за безперервного перемішування додавали водні розчини каталітичної системи заданої концентрації й заданої кількості її компонентів у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи ППЕС. Контроль за перебігом реакції проводили за зміною концентрації епоксидних груп у

реакційному середовищі. Для цього через певні однакові проміжки часу відбирали проби об'ємом 0,5 мл та визначали в них концентрацію епоксидних груп за методикою [12]. Розрахунок концентрації епоксидних груп здійснювали за виразом

$$[C]_{\text{еп. гр.}} = \frac{(V_x - (V_p - V_k)) \cdot N \cdot K}{V_{\text{пр}}}, \text{ (моль/л)},$$

де $[C]_{\text{еп. гр.}}$ – концентрація епоксидних груп у розчині, моль/л; V_x – кількість 0,1 н. розчину лугу, що був витрачений на титрування “холостої проби”, мл; V_p – кількість 0,1 н. розчину лугу, що був витрачений на титрування “робочої проби”, мл; V_k – кількість 0,1 н. розчину лугу, що був витрачений на титрування каталізатора відібраної проби, мл; $V_{\text{пр}}$ – об'єм відібраної проби, 0,5 мл; N – нормальність розчину лугу; 0,1 н; K – поправковий коефіцієнт до 0,1 н. розчину гідроксиду калію або натрію.

Отримані експериментальні результати були використані для побудови графічних залежностей, з яких визначали ефективні константи швидкостей перебігу реакції взаємодії ППЕС з ФСТ-С₉. Інтерпретацією отриманих результатів в координатах рівняння Арреніуса $\log(K) = f(1/T)$ визначали ефективну енергію активації реакції.

Методика кінетичних досліджень процесу кополімеризації фракції С₉ у скляних ампулах. Ініційовану кополімеризацію ненасичених вуглеводнів фракції С₉ піроконденсату піролізу дизельного палива проводили у скляних ампулах. У них завантажували 20 г фракції С₉ і 30 %-й розчин ініціатора (смола ФПО) в ацетоні. Ампули попередньо продували інертним газом, запаювали та поміщали в термостат і витримували їх за температури 383–423 К впродовж 10–50 год. Після закінчення реакції отриману суміш охолоджували до кімнатної температури і висаджували нафтополімерну смолу петролейним етером. Суміш залишали впродовж однієї доби і зливали розчинник. Одержану нафтополімерну смолу з флуорвмісними групами висушували за температури 363 К та залишкового тиску 133–266 Па до постійної маси. Після цього зважували продукт, обчислювали його вихід та визначали молекулярну масу.

Методика синтезу ФПО. ФПО синтезували у тригорлому реакторі з механічним перемішуванням, обладнаному зворотним холодильником і термометром. У реактор завантажували 20,0 г ППЕС і 35,6 г ФСТ-С₉, розчинені у 120 мл 2-пропанолу та 25 %-й водний розчин, що містив 20 % мольних 18-краун-6 на 1 г-екв. епоксидної групи й 20 %-й водний розчин з вмістом 60 % мольних ZnCl₂ на 1 г-екв. епоксидної групи. Реакційну суміш термостатували за температури 323 К впродовж 18 год. Після закінчення процесу реакційну масу охолоджували до кімнатної температури, переносили у ділільну лійку, а залишки у реакторі змивали розчинником. Реакційну суміш відстоювали у ділільній лійці впродовж 30 хв до чіткого розшарування. Нижній шар з водним розчином каталізатора зливали, а верхній промивали невеликою кількістю дистильованої води. Органічний шар переносили у колбу та за залишкового тиску відганяли ¼ розчинника. Вміст колби переосаджували петролейним етером і висушували спочатку на повітрі за нормальних умов, а потім – за температури 318 К та залишкового тиску 133–266 Па до постійної маси. У синтезованому олігомері визначали вміст епоксидних груп, активного кисню, молекулярну масу та розчинність в органічних розчинниках.

Методика синтезу нафтополімерної смоли з флуорвмісними групами. НПСФ синтезували на основі фракції С₉ в присутності флуорвмісного пероксидного олігомеру. В автоклав завантажували 500 г фракції С₉, 25 г (5,0 %) ФПО розчиненого у 50 мл ацетону. Автоклав поміщали у термостат і термостатували за температури 403 К впродовж 40 год. Після закінчення реакції автоклав охолоджували до кімнатної температури і отриману суміш переносили в установку для вакуумної розгонки. Під час проведення розгонки відбирали дві фракції: за температури кипіння 323–353 К і атмосферного тиску отримано першу фракцію з виходом 10,0 % мас.; другу фракцію одержано під час розгонки під вакуумом за залишкового тиску 7–10 мм рт. ст. з температурою

кипіння 353 – 446 К та виходом 80,3 % мас. Як наслідок, отримали кубовий залишок (НПСФ). Вихід НПСФ темно-брунатного кольору становив 23,2 % мас.

Результати досліджень та їх обговорення. У попередніх наукових роботах [8] було показано, що для успішного проведення хімічної модифікації епоксидних смол сполуками з рухомим атомом гідрогену може бути використана каталітична система, яка складається із 18-краун-6 та хлориду цинку. Така каталітична система у співвідношенні 1 : 3 моль відповідно здатна за невисоких температур каталізувати реакцію взаємодії епоксидної смоли з гідропероксидами.

Для розроблення методики процесу хімічної модифікації ППЕС ФСТ-С₉ необхідно було встановити вплив основних чинників: кількість каталізатора, температуру та тривалість процесу.

Результати із вивчення впливу кількості 18-краун-6 на швидкість перебігу реакції взаємодії ППЕС з ФСТ-С₉ подано у табл. 1.

Із табл. 1 зрозуміло, що перебіг реакції взаємодії ППЕС із ФСТ-С₉ з відчутною швидкістю відбувається у випадку використання 18-краун-6 від 20 % мольн. і більше. Водночас, враховуючи те, що швидкість перебігу реакції у разі використання 40 % мольн. краун-етеру не значно відрізняється від 20 % мольн., то оптимальною кількістю 18-краун-6 було вибрано 20 % мольн. у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи ППЕС.

Під час вивчення впливу температури на швидкість перебігу реакції між ППЕС і ФСТ-С₉ було встановлено, що, як слід було очікувати, із підвищенням температури ефективна константа швидкості реакції зростає (табл. 1). Водночас, враховуючи присутність у молекулі як вихідної ППЕС, так і в синтезованому ФПО лабільних -О-О- зв'язків, оптимальною температурою процесу була вибрана температура 323 К.

Таблиця 1

**Ефективні константи швидкості реакції
взаємодії ППЕС з ФСТ-С₉**

Температура реакції, К	Кількість 18-краун-6, у катал. системі, % мольн.	$K_{\text{ef}}, \text{л}/(\text{моль}\cdot\text{с})$
323	5	$(6,30 \pm 0,35) \cdot 10^{-4}$
	10	$(7,00 \pm 0,52) \cdot 10^{-4}$
	20	$(4,10 \pm 0,63) \cdot 10^{-3}$
	40	$(5,10 \pm 0,33) \cdot 10^{-3}$
313	20	$(2,30 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$
333		$(6,10 \pm 0,80) \cdot 10^{-3}$

Підвищення температури реакції до 333 К, як свідчать результати, описані в [1], призводить до часткового розкладу сполук з пероксидними групами.

Опрацювання отриманих констант швидкості реакції та побудова лінійної залежності у координатах $\log(K) = f(1/T)$ дала змогу визначити енергію активації для реакції між ППЕС та ФСТ-С₉, значення якої становить 40,3 кДж/моль.

Отримані вище результати кінетичних досліджень були використані для встановлення тривалості процесу хімічної модифікації ППЕС ФСТ-С₉. Дослідження проводили за вищеописаною методикою, а отримані результати зображено на рис. 1.

Як бачимо з результатів, зображених на рис. 1, для досягнення повної заміни епоксидних груп ППЕС на флуорвмісні фрагменти необхідно, щоб тривалість процесу становила не менше 18 год.

Отримані результати кінетичних досліджень були використані для розроблення методики синтезу нового олігомеру, який містить у своїй структурі одночасно як пероксидні, так і флуорвмісні групи.

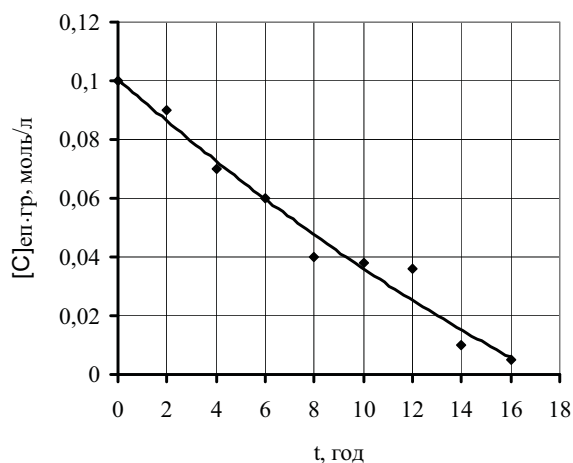


Рис. 1. Залежність концентрації епоксидних груп у реакційній суміші від тривалості реакції взаємодії ППЕС з ФСТ-С₉ за 323 К у середовищі 2-пропанолу. Каталітична система: 18-краун-6 + ZnCl₂ у співвідношенні 1:3 моль відповідно. Кількість ФСТ-С₉ – 1 моль у розрахунку на 1 г-екв. епоксидної групи ППЕС

За розробленою методикою, описаною вище, синтезовано ФПО, який являє собою в'язкий продукт світло-жовтого забарвлення, розчинний в ацетоні, 2-пропанолі, 1,4-діоксані, бензені, толуені та інших органічних речовинах. Для нього знайдено M_n 800 г/моль, $[O]_{акт.}$ 3 % та е.ч. 0 %.

Поряд з хімічними методами аналізу структура ФПО була підтверджена ІЧ-спектроскопічним дослідженням (рис. 2). Для цього був записаний ІЧ-спектр отриманого ФПО за допомогою дисперсійного приладу Перкін–Елмера із смугами поглинання в області 4000 – 400 см⁻¹ та порівняний із записаним раніше ІЧ-спектром вихідної ППЕС.

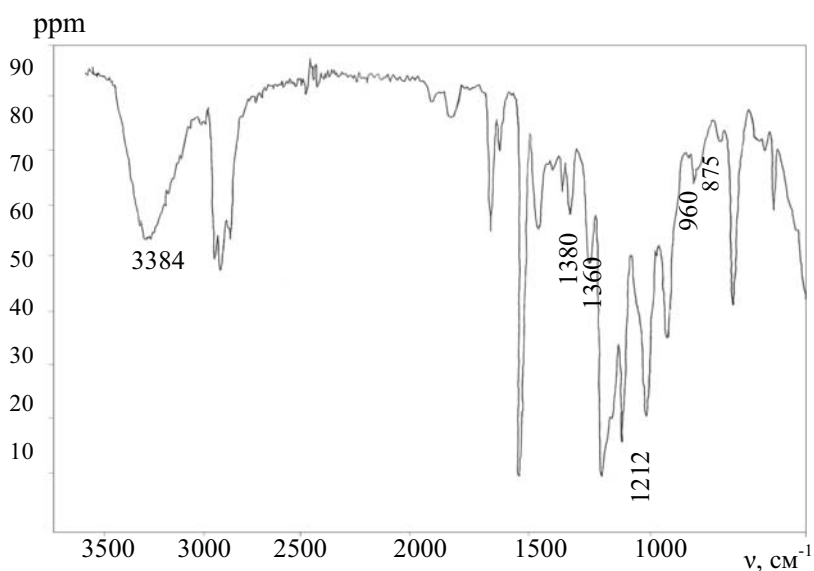


Рис. 2. ІЧ-спектр ФПО

У вихідному спектрі ППЕС знайдено смуги поглинання при 920 см⁻¹, що належать до валентних коливань епоксидного кільця. Присутність у молекулах ППЕС епоксидної групи підтверджується також смугами в області поглинання при 3055–2967 см⁻¹, які можна віднести до валентних коливань ($\nu_{as}CH_2$)~CH₂ групи в епоксидному кільці, а також при 1249–1240 см⁻¹, що характеризують симетричні валентні коливання (ν_s) епоксидної групи. Пероксидні групи ідентифіковані смугою коливань при 874 см⁻¹. Інтенсивність таких смуг поглинання є невисокою і,

як підтверджують дані літератури, вони відповідають валентним коливанням –O–O– зв'язку. Присутність ароматичних кілець у молекулах ППЕС доведена смугами поглинання при 1605–1573, та 3055 см⁻¹, характерних для коливань ($\nu_{\text{CH-}}$) бензольного кільця.

Група (CH₃)₂C- у молекулі пероксидного олігомеру доведена смугами поглинання при 1456–1361 см⁻¹, які належать до деформаційних коливань (δCH_3)–CH₃ груп у вищеподаному фрагменті.

Присутність гідроксильних груп підтверджується смугами поглинання в області 3445 см⁻¹, які характеризують валентні коливання гідроксильної групи.

В ІЧ-спектрі флуорвмісного пероксидного олігомеру (рис. 2), порівняно з ІЧ-спектром вихідного ППЕС, з'являються смуги поглинання при 1200 см⁻¹, які характерні для коливань флуорзаміщеної групи. Про хімічну модифікацію ППЕС флуорвмісним спиртом-теломером свідчить відсутність смуги поглинання в області 920 см⁻¹, що характеризує валентні коливання епоксидного кільця. Зменшення інтенсивності смуг поглинання при 3055–2967 см⁻¹ та 1249–1240 см⁻¹ підтверджує приєднання ФСТ-С₉ внаслідок розкриття епоксидного кільця з утворенням гідроксильної групи. Водночас у спектрі флуорвмісного пероксидного олігомеру (рис. 2), порівняно зі спектром ППЕС, спостерігається зміщення смуги поглинання, що характеризують гідроксильну групу в бік менших величин (смуга поглинання при 3384 см⁻¹). Таке зміщення притаманне приєднанню до полімерів (олігомерів) флуорвмісних органічних сполук.

Група (CH₃)₂C- у молекулі пероксидного олігомеру доведена смугами поглинання при 1456–1361 см⁻¹, які належать до деформаційних коливань (δCH_3)–CH₃ груп у вищеподаному фрагменті.

Присутність гідроксильних груп підтверджується смугами поглинання в області 3445 см⁻¹, які характеризують валентні коливання гідроксильної групи.

В ІЧ-спектрі ФПО (рис. 2), порівняно з ІЧ-спектром вихідного ППЕС з'являються смуги поглинання при 1200 см⁻¹, які характерні для коливань флуорзаміщеної групи. Про хімічну модифікацію ППЕС флуорвмісним спиртом-теломером свідчить відсутність смуги поглинання в області 920 см⁻¹, що характеризує валентні коливання епоксидного кільця. Зменшення інтенсивності смуг поглинання при 3055–2967 см⁻¹ та 1249–1240 см⁻¹ підтверджує приєднання ФСТ-С₉ внаслідок розкриття епоксидного кільця з утворенням гідроксильної групи. Водночас у спектрі ФПО порівняно зі спектром ППЕС спостерігається зміщення смуги поглинання, що характеризує гідроксильну групу в бік менших величин (смуга поглинання при 3384 см⁻¹). Таке зміщення притаманне приєднанню до полімерів (олігомерів) флуорвмісних органічних сполук.

Отримані результати проведених досліджень підтверджують те, що синтезований ФПО порівняно з вихідною ППЕС містить як пероксидні, так і флуорзаміщені функціональні групи та характеризується більшою молекулярною масою.

Таблиця 2

Вплив кількості ініціатора, температури й тривалості процесу коолігомеризації вуглеводневої фракції С₉ на характеристику синтезованих НПСФ

Позначення НПСФ	Кількість. ФПО, % мол.	Т, К	Тривалість, год.	M _n , г/моль	Вихід, %		
НПСФ-1	5,0	403	10	704	19,6		
НПСФ-2			20	738	19,6		
НПСФ-3			30	889	20,8		
НПСФ-4			40	994	21,9		
НПСФ-5		50	383		1004	34,0	
НПСФ-6					896	17,2	
НПСФ-7			423	522	15,1		
НПСФ-8			0	403		531	20,0
НПСФ-9			2,5			943	33,8
НПСФ-10			7,5			1014	29,7

Відомо, що вуглеводнева фракція C_9 піролізу вуглеводнів містить низку речовин, придатних для використання у реакції кополімеризації для одержання нафтополімерних смол із функціональними групами [5]. Тому за рахунок присутності у молекулах ФПО пероксидних груп, здатних бути джерелом вільних радикалів, він був вивчений як ініціатор процесу коолігомеризації з метою одержання нової нафтополімерної смоли з флуорвмісними функціональними групами. Для встановлення чинників, що впливають на перебіг реакції коолігомеризації фракції C_9 , були проведені кінетичні дослідження з вивчення впливу кількості ініціатора (олігомери ФПО), тривалості та температури на характеристику синтезованих нафтополімерних смол з флуорвмісними групами (НПСФ), а отримані результати подані у табл. 2.

Як показали результати досліджень (табл. 2), збільшення кількості ініціатора в реакційній суміші приводить до зростання виходу НПСФ. Водночас максимальний вихід НПСФ спостерігається за температури 403 К і становить 34 %. За збільшення температури (до 423 К) вихід продуктів зменшується внаслідок зростання швидкості побічних реакцій, а саме – рекомбінації вихідних функціональних радикалів, їх розкладу тощо. Вихід НПСФ при цьому становить всього 15,1 %.

З табл. 2 зрозуміло, що збільшення кількості ініціатора приводить до зростання молекулярної маси НПСФ. Молекулярна маса цільових продуктів, синтезованих у присутності смоли ФПО в кількості 5,0 % мас., сягає значення 1004 г/моль у разі проведення процесу кополімеризації за температури 403 К, а за температури 423 К молекулярна маса одержаних НПСФ зменшується і становить 522 г/моль. Зменшення виходу та молекулярної маси НПСФ за 423 К можна пояснити рекомбінацією функціональних радикалів з епоксидними групами та перебігу побічних реакцій. Зростання молекулярної маси НПСФ за збільшення кількості ініціатора у реакційній суміші суперечить загальноприйнятим закономірностям радикальної полімеризації. Збільшення молекулярної маси смол у цьому випадку можна пояснити тим, що в процесі ініціювання беруть участь олігомерні радикали, які мають достатньо велику молекулярну масу. Вхідження такого олігорадикалу у структуру НПСФ, а також можливість стадії рекомбінації утворених радикалів і обривання олігомерного ланцюга приводить до значного зростання молекулярної маси. Чим більше смоли ФПО як ініціатора в суміші, тим більша ймовірність проходження вищеписаних реакцій і як результат – збільшення молекулярної маси. Водночас збільшення тривалості процесу коолігомеризації фракції C_9 з ФПО (табл. 2) приводить до збільшення виходу та молекулярної маси НПСФ. Тому процес ініційованої кополімеризації з одержанням НПСФ з максимальним виходом і високим значенням молекулярної маси рекомендовано проводити впродовж 50 год.

Результати проведених досліджень були використані для встановлення методики синтезу нафтополімерної смоли з флуорвмісними групами. Згідно з нею, було синтезоване темно-бурштинове забарвлення НПСФ з M_n 1000 г/моль, розчинну в ацетоні, 1,4-діоксані, бензені, толуені тощо. Синтезована НПСФ може бути успішно використана для одержання тривимірних зшитих структур на основі епокси-олігоестерних сумішей та для сумісного окиснення з нафтовим гудроном з метою отримання окиснених модифікованих нафтових бітумів.

Висновки. Хімічною модифікацією пероксидної похідної епоксидної смоли ЕД-24 флуорвмісним спиртом-теломером з використанням каталітичної суміші 18-краун-6+ $ZnCl_2$ отримано пероксидний олігомер з фрагментами атомів флуору. Синтезований олігомер може бути рекомендований як ініціатор процесу одержання нафтополімерної смоли з флуорвмісними групами.

1. Братичак М.М., Братичак Мих. Мих. Пероксидні похідні епоксидних смол. – Львів: Вид-во НУ “Львівська політехніка”, 2003. – 236 с. 2. Братичак М.М. Структурування епокси-олігоестерних сумішей в присутності пероксидної похідної епоксидної смоли ЕД-20 / М.М. Братичак, Т.І. Червінський, М.Б. Гагін, Я. Намеснік, А. Кропідловська // Укр. хім. журн. – 2006. – Т. 72, № 7. – С. 58 – 63. 3. Братичак М.М. Формування зшитих структур на основі епоксиполімерних композицій / М.М. Братичак, О.І. Кутень, М.Б. Гагін // Укр. хім. журн. – 2005. – Т. 71, № 6. – С. 124 – 127. 4. Піролиз углеводородного сырья / Т.Н. Мухина, Н.Л. Барабанов, С.Е. Бабаиш и др. – М.:

Химия, 1997. – 240 с. 5. Лесохина Г.Ф., Мухина Т.Н., Ходаковская В.А. Состав и переработка жидких продуктов пиролиза на отечественных установках. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1977. – 88 с. 6. Думский Ю.В., НО Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с. 7. Братичак М.М. Використання рідких продуктів піролізу вуглеводневої сировини для одержання нафтополімерних смол з карбоксильними групами / М.М. Братичак, О.В. Чайківський, П.І. Топільницький // Нафтова і газова промисловість.– 1998.– №8.– С. 63–64. 8. Братичак М.М. Синтез нафтополімерних смол з епоксидними групами на основі фракції C₉ піролізу вуглеводнів / М.М. Братичак, М.Б. Гагін, О.Б. Гринишин // Вопросы химии и химической технологии.– 2002.– №3.– С.16–19. 9. Братичак М.М. Синтез пероксидних олігомерів на основі фракції C₈-C₉ піроконденсату дизельного палива / М.М. Братичак, Т.А. Дорохова // Укр. хім. журн.– 1997.– Т.63.– №1. – С. 63–69. 10. Братичак М.М. Нафтополімерні смоли з гідроксильними групами на основі рідких продуктів піролізу дизельного палива / М.М. Братичак, Самір Альмаурі, О.Б. Гринишин // Нафтова і газова промисловість. – 1999. – №3.– С.59–60. 11. Братичак М.М. Хімічна модифікація епоксидних смол гідропероксидами в присутності каталітичної системи 18-краун-6+ZnCl₂ / М.М. Братичак, Т.І. Червінський, М.Б. Гагін, О.І. Гевусь, Н.І. Кінаш // Укр. хім. журн. – 2005. – № 5, Т. 71. – С. 51–56. 12. Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А. Практикум по химии и технологии пленкообразующихся веществ. – М.: Химия, 1971. – 264 с.

УДК 541.128.13

В.М. Жизневський, В.В. Гуменецький*, О.А. Мацьків
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів,
*кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

ОКИСНЕНИЯ СУМШЕЙ СПИРТОВ “СИВУШНОЙ ОЛИИ” – ВІДПАДКУ ВИРОБНИЦТВА ЕТАНОЛУ

© Жизневський В.В., Гуменецький В.В., Мацьків О.А., 2010

Досліджено окиснення “сивушно́ї олії” – відходу одержання етанолу в проточному реакторі зі стаціонарним шаром Fe-Te-Mo-O_x каталізатора, промотовного K₂SO₄ (K/Mo = 0,2) та імпульсною подачею реакційної суміші 4 мол. % олії в повітрі.

Визначено вплив температури за τ_к = 1,2 с на селективність утворення продуктів окиснення: оцтового альдегіду (ОА), ізомасляного альдегіду (ІМА), метакролеїну (МА), ізовалеріанового альдегіду (ІВА), ізобутилену (ІБ), СО + СО₂ та продуктів вторинних перетворень – ацетону, оцтової та ізомасляної (ІМК) кислот.

Oxidation of fusel oils which are wastes of ethanol production has been studied in a flow reactor with Fe-Te-Mo-O_x stationary catalyst promoted with K₂SO₄ (K/Mo = 0.2) and pulse feed of reaction mixture containing 4 mol % of oil in the air. The effect of temperature at τ_к = 1.2 s on the selectivity of oxidation products formation has been determined. The main products are acetaldehyde, isobutyric aldehyde, metacrolein, isovaleric aldehyde, isobutylene, CO+CO₂ and the secondary products are acetone, acetic and butyric acids.

Народне господарство України потребує розвитку промисловості нафтохімічного синтезу – постачальника як індивідуальних хімічних речовин, так і проміжних продуктів синтезу полімерів та хімічних продуктів. На нашу думку, сировиною нафтохімічного синтезу може бути “сивушна олія”, яка утворюється під час одержання етанолу зброджуванням крохмалистої або цукристої сировини. Її вихід на спирт становить 20—25 %, середній склад (мас. %): H₂O – 8—15; етанол – 7—15; н-пропанол – 10—20; ізобутанол – 10—30; ізопентанол – 40—75. Сьогодні наведені продукти переважно використовуються як розчинники, але, на нашу думку, їх можна використати для