

катор на основе продуктов переработки спиртов // *Каучук и резина*. – 2005. – №4. – С. 25–26. 3. Патент WO 012989-2006 США, МПК C07C31/125, C07C305/06, C07C43/11, C07C69/80, C08K5/12, C11D1/14, C11D1/72. Mixture of C₈-C₁₀ alcohols and derived plasticizers and surfactants / Caers R.F., Godwin A.D., Kelchtermans M., Muls J.-J.G. – № PCT/EP2005/007725; заявл. 14.07.2005, опубл. 09.02.2006. 4. Патент WO 005623-1994 США, МПК C07C69/80, C08K5/12. Esters / Godwin A.D. – № PCT/EP1993/0023964; Заявл. 03.09.1993, Опубл. 17.03.1994. 5. ГОСТ 8728-88. Пластификаторы. Технические условия. – Взамен ГОСТ 8728-77; Введ. 27.10.88. – М.: Изд-во стандартов, 1990.

УДК 678.747

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

ДИСПЕРСІЙНА КООЛІГОМЕРИЗАЦІЯ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ ФРАКЦІЇ C₉ З ВИКОРИСТАННЯМ N-ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИМЕТИЛЕН-N,N-ДИМЕТИЛАМІНУ

© Субтельний Р.О., Курташ Ю.А., Дзіняк Б.О., 2010

Одержано коолігомери на основі вуглеводневої дисперсійною коолігомеризацією ненасичених вуглеводнів фракцій C₉ рідких продуктів піролізу. Встановлено основні закономірності процесу.

Described obtaining coolygomers by dispersion coolygomerization of unsaturated hydrocarbons of fraction C₉ of liquid products of pyrolysis. The basic laws of the process have been studied.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Під час виробництва етилену (пропілену) піролізом вуглеводневої сировини (дизельне паливо або бензин) на етиленових установках, крім цільових газоподібних продуктів (етилен, пропілен) утворюється значна кількість (25...30 %мас.) рідких побічних продуктів (РПП) – вуглеводневих фракцій C₅, C₈₋₉, C₉, кваліфіковане використання яких є необхідною умовою для забезпечення рентабельності виробництва [1].

Одним із методів їх використання є одержання на основі вуглеводневих фракцій коолігомерів, відомих під назвою нафтополімерні смоли (НПС). Відомі методи одержання таких коолігомерів іонним (каталітична коолігомеризація) та вільнорадикальним (ініційована та термічна коолігомеризація) механізмом. Одержані при цьому продукти використовуються як компоненти ґрунтувальних та лакофарбових матеріалів [1].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. На території України (ТОВ "Карпатнафтохім", м. Калуш, Ів.-Франківська обл.) НПС виготовляють радикальною олігомеризацією вуглеводневих фракцій C₈₋₉ (або C₉), яка дає змогу одержувати світлу смолу без утворення відходів виробництва [1]. Важливим є вибір вискоєфективної ініціюючої системи та підбір оптимальних умов проведення синтезу. Відомими ініціаторами таких процесів є: ацилперокси, гідроперокси [2], термостабільні алкілперокси [1] та кремнійорганічні перокси. Досліджується також водно-дисперсійна полімеризація фракції C₉ за участю емульгаторів – поверхнево-активних олігопероксидних металокомплексів [3].

Мета роботи – розробити технологію виробництва коолігомерів на основі ненасичених вуглеводнів фракції C₅ та фракції C₉ рідких продуктів піролізу дизельного палива дисперсійною (суспензійною) коолігомеризацією.

Ми дослідили водно-дисперсійну (суспензійну) коолігомеризацію ненасичених вуглеводнів фракції С₉ РПП з використанням амінопероксидного ініціатора (АП). В результаті такого процесу одержуються водні дисперсії коолігомерів та світлі коолігомери [4, 5].

Обговорення результатів. Як сировину для синтезу коолігомерів використовували фракцію С₉ РПП дизельного палива, яка має такі характеристики:

густина – 915 кг/м³; бромне число – 115 г Br₂/100 г; молекулярна маса – 102; вміст ненасичених сполук – до 45 % у т.ч. стиrolу – 17,85 %, вінілтолуолів – 6,99 %, дициклопентадієну – 18,00 %, індену – 1,25 %.

Як ініціатор використовували (АП) – N-трет-бутилпероксиметилен-N,N-диметиламін С(CH₃)₃-O-O-CH₂-N-(CH₃)₂. Показник активного кисню теоретичний/визначений = 10,88/10,57 % [6]. Термоліз амінопероксиду відбувається упродовж двох стадій. АП, має поверхневу активність, що дає змогу уникнути застосування стабілізатора суспензії. Кінетичні параметри термолізу амінопероксиду наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Кінетичні параметри термолізу N-трет-бутилпероксиметилен-N,N-диметиламіну

Стадія	Температурний інтервал, К	Втрата маси сполуки, % мас.	E _a , кДж/моль	z	n	к _{еф}
1	309 – 366	64,45	50	8,9·10 ⁵	0,66	1,6·10 ⁻²
2	367 – 405	29,55	29	1,9·10 ²	0,68	2,2·10 ⁻²

Коолігомеризацію ненасичених вуглеводнів фракції С₉ здійснювали у тригорлій колбі, куди завантажували фракцію С₉, воду та ініціатор за безперервного перемішування. Сировину (фракцію С₉ РПП дизельного палива), у кількості 11 мл (10 г) завантажували у відповідний реактор. Туди ж додавали воду у кількості 15–25 мл ініціатор. І під час перемішування нагрівали суміш до температури 333...353 К. Впродовж процесу відбирали проби, які аналізували за такими параметрами: бромне число, сухий залишок, колірність.

Таблиця 2

Залежність фізико-хімічних властивостей коолігомеру від температури процесу і концентрації ініціатора (τ = год; Співвідношення фракція С₉ : вода 1 : 2,5)

Назва показників	Концентрація ініціатора, моль/л		
	0,064	0,096	0,128
333 К			
Вихід, %мас.	15,4	18,9	21,9
Бромне число, г Br ₂ /100 г	26,3	24,2	20,8
Колір за ЙМШ, мг J ₂ /100 мл	5	7	7
343 К			
Вихід, %мас.	19,7	21,2	22,5
Бромне число, г Br ₂ /100 г	22,8	21,4	19,6
Колір за ЙМШ, мг J ₂ /100 мл	5	5...7	5...7
353 К			
Вихід, %мас.	22,7	23,2	23,7
Бромне число, г Br ₂ /100 г	19,8	18,8	18,4
Колір за ЙМШ, мг J ₂ /100 мл	5	5...7	5...7

Для одержаного коолігомеру визначали: показник кольору (за йодометричною шкалою), ступінь ненасиченості (бромне число).

Ми дослідили вплив на перебіг процесу:

температури реакції	333...353 К;
концентрації ініціатора	0,064...0,128 моль/л;
співвідношення фракція C ₉ : вода	1,5:1...2,5:1.

Кінетику полімеризації визначали гравіметричним методом (сухий залишок). Ефективну конверсію мономерів визначали за зміною концентрації латексу у відібраних пробах. Результати експериментальних досліджень наведено у табл. 1 і 2.

Таблиця 3

Вплив співвідношення дисперсійна фаза : дисперсійне середовище на вихід коолігомеру та його властивості (C_i = 0,064 моль/л, T = 353 К, τ = 2 год)

Назва показників	Співвідношення фракція C ₉ : вода		
	1 : 1,5	1 : 2	1 : 2,5
Вихід, %мас.	17,4	21,2	22,7
Бромне число, г Br ₂ /100 г	21,7	20,4	19,8
Колір за ЙМШ, мг J ₂ /100 мл	7...10	7	5

Таблиця 4

Вплив методу коолігомеризації на вихід коолігомеру та його властивості (C_i = 0,064 моль/л)

Назва показників	Коолігомеризація фракції C ₉	Суспензійна коолігомеризація фракції C ₉
	ди- <i>трет</i> -бутил пероксид, 473 К, 6 год	пероксид бензоїлу, 353 К, 2 год
Вихід, %мас.	23,8	12,4
Бромне число, г Br ₂ /100 г	20,2	34,3
Колір за ЙМШ, мг J ₂ /100 мл	60	7

Для порівняння проведено: коолігомеризацію фракції C₉ з ди-*трет*-бутил пероксидом (ДТБП) за технологією, що використовується у промисловості (ТОВ "Карпатнафтохім", м. Калуш, Ів.-Франківська обл.), та суспензійну олігомеризацію з використанням пероксиду бензоїлу (ПБ), при цьому спостерігається невисокий вихід коолігомеру, що ймовірно пояснюється нестабільністю системи за відсутності стабілізатора суспензії.

Висновки. Встановлено, що порівняно із промисловим методом, використання дисперсійної коолігомеризації дає змогу за істотного зниження температури (на 120 °С) та тривалості процесу (4 год) одержувати коолігомери із зівставимим виходом і бромним числом та значно нижчим показником кольору, що уможливить розширити застосування цих коолігомерів у різноманітних 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. Кічура Д.Б., Субтельний Р.О., Долошицький Р.Б., Дзіняк Б.О., Мокрий Є.М. Методи одержання функціональних нафтополімерних смол // Вісник НУ „ЛП”, „Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2000. – № 414. – С. 99–104. 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. Субтельний Р.О., Опалка О.М., Курташ Ю.А., Дзіняк Б.О. Дисперсійна полімеризація вуглеводневих фракцій рідких продуктів піролізу // Сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции "Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте – 2008", 20–30 июня 2008 г. – Одесса, 2008. – Т. 3: Технические науки. – С. 84–85. 5. Майстришин А., Пирій Р., Субтельний Р. / Одержання коолігомерів водно-дисперсійною коолігомеризацією суміші вуглеводнів // Збірник наукових праць XII наукової конференції "Львівські хімічні читання-2009", 1 – 4 червня 2009 р. – Т. 12. 6. Субтельний Р.О., Дзіняк Б.О., Кочубей В.В. Олигомеризация фракции C_9 жидких продуктов пиролиза с использованием аминпероксидов // Материалы научн.-практ. конф. „Нефтепереработка и нефтехимия-2003”. (Уфа (Россия)). – 2003. – С. 183–184.