

2. Кичура Д. Б., Пих З. Г., Дзиняк Б. О. Перекисные инициаторы для синтеза углеводородных олигомеров // *Материалы V международной конференции “Химия нефти и газа – 2012”*, 24 – 28 сентября 2012 г. – Томск (РФ). – 2012. – С. 619 – 623. 3. Кичура Д. Б. Энергоемкость нефтеперерабатывающих производств как специфика развития отрасли // *Тезисы докладов международной научно-практической конференции “Нефтегазопереработка – 2013”*, мая 2013 г. – Уфа (РФ). – 2013. – С. 7 – 9. 4. Сорокин М. Ф., Кочнова З. А., Шодэ Л. Г. Химия и технология пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1989. – 480 с. 5. Бекирова Л. Нефтеполимерные смолы в СНГ // *Лакокрасочные материалы*. – 2008. – № 3. – С. 88 – 95. 6. Думский Ю. В., Чередникова Г. Ф., Думский С. Ю., Попов Ю. В., Бутов Г. М. Нефтеполимерные смолы для лакокрасочной промышленности: вчера, сегодня, завтра // *Тезисы докладов 8-ой Международной научно-практической конференции “Лаки и краски 2004: состояние и тенденции развития”*. – М. (РФ). – 2004. – С. 29. 7. Кичура Д. Б., Борошович Л. В., Курташ Ю. А., Дидошак Р. О. Синтез пленкообразующих углеводородных олигомеров циклического строения // *Сборник трудов IV международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров “Олигомеры–2011”*. – Казань (РФ). – Т.2.–2011.– С. 47. 8. Кичура Д. Б., Пих З. Г. Синтез реакційноздатних вуглеводневих олигомерів на основі піролізних фракції // *Тези доповідей XIII української конференції з високомолекулярних сполук ВМС – 2013, 7 – 10 жовтня 2013*. – К., 2013. – С. 446.

УДК 678.747

О. М. Оробчук, Р. О. Субтельний, З. Ю. Мареш, Б. О. Дзиняк
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

ДВОСТАДІЙНИЙ СПОСІБ ІНІЦІЙОВАНОЇ КООЛІГОМЕРИЗАЦІЇ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ ФРАКЦІЇ C₉

© Оробчук О. М., Субтельний Р. О., Мареш З. Ю., Дзиняк Б. О., 2014

Досліджено процес ініційованої коолігомеризації непрореагованих залишків фракції C₉ суспензійного процесу. Встановлено основні закономірності процесу, запропоновано технологію двостадійного процесу коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉.

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

The initiated suspension cooligomerization process of C₉ fraction residual has been investigated. The main laws if this process have been determined. The technology of two-stage cooligomerization process of C₉ fraction unsaturated hydrocarbons has been suggested.

Key words: suspension cooligomerization, hydrocarbons fraction, initiator, cooligomer.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Відомо, що під час піролізу вуглеводневої сировини, з метою одержання етилену, як один із побічних продуктів утворюється фракція C₉ (423 – 463 К). 40–60 % мас. фракції C₉ переважно становлять ненасичені вуглеводні, основними з яких є стирол (до 16 % мас.), його похідні α-метилстирол, вінілтолуол, а також інден та ДЦПД (до 18 % мас.) [1]. Одним із напрямків кваліфікованого використання вищенаведених рідких побічних продуктів піролізу (РПП) є коолігомеризація суміші ненасичених вуглеводнів, які містяться в фракції C₉ з одержанням коолігомерів. Коолігомери – це особливий клас низькомолекулярних синтетичних смол, співолігомерів ненасичених сполук аліфатичного чи

ароматичного ряду, що мають унікальні фізико-хімічні і експлуатаційні властивості. Їх використовують як синтетичні замінники дорогих та дефіцитних продуктів природного походження (каніфоль, альбумін, рослинні олії), інден-кумаронових і феноло-формальдегідних смол, у лакофарбових антикорозійних композиціях.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Синтез коолігомерів здійснюють коолігомери-зацією ненасичених вуглеводнів, які містяться в сировині. Коолігомеризація з мономерів відбувається за рахунок кратних зв'язків або розмикання циклів з утворенням макромолекули коолігомеру. Промисловий процес коолігомеризації фракції C_9 рідких продуктів піролізу реалізовано за радикальним механізмом. Технологія передбачає радикальну олігомеризацію у розчині з використанням ініціаторів. Відбувається коолігомеризація ненасичених вуглеводнів (мономери), які розчинені в насичених вуглеводнях, що не беруть участі в реакції. У результаті одержуємо олігомеризат – розчин коолігомеру у непрореагованих вуглеводнях фракції, виділення якого є складним та енергоємним, передбачає в умовах виробництва використання атмосферної та вакуумної дистиляції.

У промисловості для ініційованої коолігомеризації в розчині має місце застосування температур реакції в межах 453–473 К, тривалість реакції 6–8 год, складність виділення цільових продуктів, невисока молекулярна маса отриманих коолігомерів (600–900) та достатньо значне їх забарвлення (40–100 мг $I_2/100$ мл). У промислових процесах для ініціювання використовують ацилперокси, гідроперокси, термостабільні алкілперокси. У деяких роботах досліджувалося використання амінопероксидних та кремнійорганічних пероксидів [2, 3].

З метою забезпечення маловідходності і максимального ступеня переробки вуглеводневої сировини запропоновано проводити коолігомеризацію фракції C_9 в дві стадії. На першому етапі проводимо суспензійну коолігомеризацію ненасичених вуглеводнів фракції C_9 . Цей метод дозволяє істотно знизити температуру процесу (на 100–120 К) та тривалість реакції (на 3 год) і одержати світлі коолігомери [4]. Надалі пропонуємо здійснювати коолігомеризацію в розчині непрореагованих залишків фракції C_9 суспензійного процесу, збагачених дициклопентадієном з подальшим одержанням темних коолігомерів.

Мета роботи. Встановити основні закономірності двостадійного процесу коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C_9 ; розробити технологію виробництва коолігомерів шляхом поєднання суспензійної коолігомеризації і коолігомеризації в розчині.

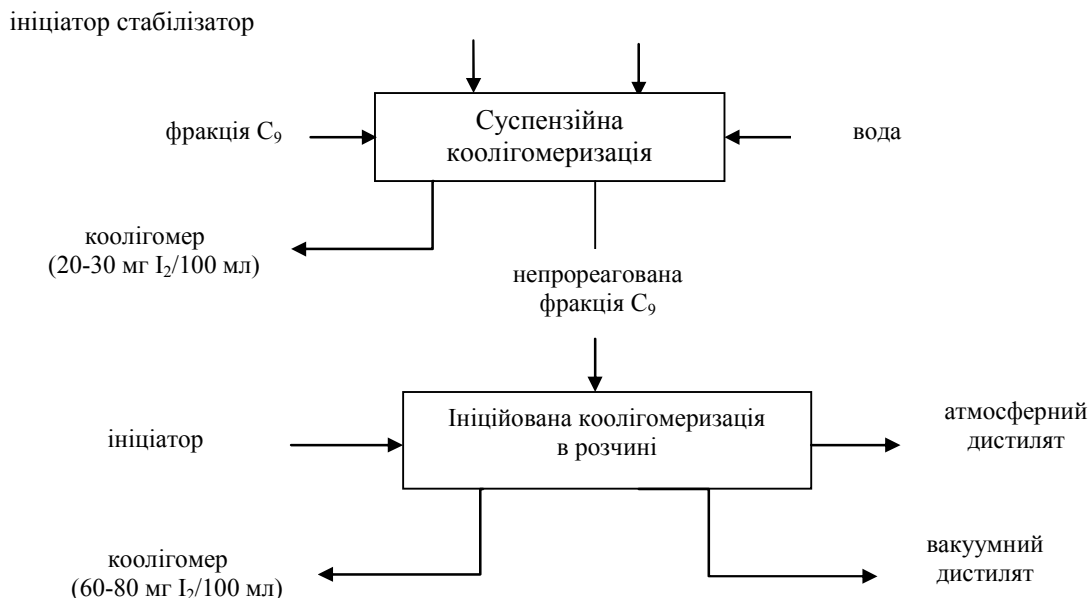
Результати дослідження. Сировиною для коолігомеризації є фракція C_9 РПП дизельного палива, яка має такі характеристики: густина – 936 кг/м³; бромне число – 68,0 г Br₂/100г; молекулярна маса – 10²; вміст ненасичених сполук до 45 %, зокрема стиролу – 17,85 %, вінілтолуолів – 6,99 %, дициклопентадієну – 18,00 %, індену – 1,25 %.

В якості ініціатора вибрано гідропероксид ізопропілбензолу (ГІПБ) технічного виробництва «Akzo Nobel» (Фінляндія), марки Trigopox K-80 з вмістом основного продукту не менше 98,0 %, температура термолізу – 386 К, використовували розчин ініціатора у фракції C_9 .

Стабілізатор суспензії – полівініловий спирт (ПВС), емульгатор – полігліцерол полірицинолеат, розчинні у водному середовищі. Для процесу використовували 0,1 %-й розчин стабілізатора (емульгатора) у воді.

Синтез коолігомерів суспензійною коолігомеризацією проводили у тригорлій колбі, оснащений мішалкою. Сировину (фракцію C_9 і воду), у відповідних співвідношеннях подавали у колбу, туди ж додавали розраховану кількість розчину ініціатора і стабілізатор (емульгатор) суспензії (полівініловий спирт чи полігліцерол полірицинолеат). Після завантаження реагентів інтенсивно перемішували за допомогою мішалки і одночасно нагрівали до заданої температури. Одержану суміш розділили та досушували у вакуум-сушильній шафі за температури 343 К. Для одержаного продукту визначали: вихід (у перерахунку на фракцію C_9), ненасиченість (бромне число), показник кольору за йодометричною шкалою.

Використовуємо органічну фазу зі стадії розділення суспензії як сировину для реакції коолігомеризації в розчині. Процес коолігомеризації вуглеводнів відбувався за температури 453 К, при концентрації куміл гідропероксиду 1 % мас. від вуглеводневої фракції впродовж 6 год. Вибір вищих температур зумовлений складом фракції, а саме наявністю значної кількості дициклопентадієну (ДЦПД), близько 18,00 %. Блок-схему технології реалізації запропонованого процесу наведено на рисунку.



Блок-схема суспензійної коолігомеризації фракції C₉ із подальшою коолігомеризацією непрореагованих залишків фракції

Слід зазначити, що для вихідної фракції для порівняння проведено “класичну” (одностадійну) коолігомеризацію в розчині без ініціатора (термічна) і з використанням ініціатора. Температура процесу – 373 К, тривалість – 6 год, концентрація ініціатора – 1,0 % мас. Результати показали, що термічна коолігомеризація не забезпечує достатньо високого виходу продукту (8,0 % мас). Використання ініціатора дозволяє збільшити вихід продукту вдвічі (16,0 % мас.) за вищого значення температури розм’якшення. Отримані таким способом коолігомери характеризується доволі значним показником кольору (60 мг I₂/100 мл).

Коолігомеризацію проводили в термостатованих гільзах. Непрореаговані вуглеводні виділяли, здійснюючи атмосферну та вакуумну дистиляцію. Для одержаних коолігомерів визначали показники кольору, ненасиченість і температуру розм’якшення. Отримані результати наведені в табл. 1, 2.

Таблиця 1

Двостадійний процес коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉ з використанням полівінілового спирту

Назва показника	Суспензійна коолігомеризація фракції C ₉ (T = 333 K, τ = 3 год; концентрація ініціатора 1,0 % мас.)		
	Співвідношення фракція C ₉ : вода		
	1:1	1:1,5	1:2
1 2		3	4
Вихід, %мас. (в перерахунку на фр. C ₉)	12,1	13,4	14,3
Бромне число коолігомеру, г Br ₂ / 100 г	18,1	17,5	20,8
Температура розм’якшення, К	338	338	348
Колір за ЙМШ, мг I ₂ /100 мл	30	30	20

1	2 3	4
	Коолігомеризація в розчині непрореагованих залишків ($T = 453\text{ K}$, $\tau = 6\text{ год}$; концентрація ініціатора 1,0 %мас.)	
Вихід, %мас. (в перерахунку на фр. C_9)	29,4 28,1	27,5
Бромне число коолігомеру, г $Br_2/100\text{ г}$	17,5 16,0	18,4
Температура розм'якшення, К	326 339	350
Колір за ЙМШ, мг $I_2/100\text{ мл}$	80 60	60

На стадії суспензійної коолігомеризації вихід продукту є невисоким і коливається в межах 12,1–14,3 % мас. (в перерахунку на фракцію C_9) для прямої суспензії і 6,9–13,4 % мас. для зворотної суспензії. На стадії коолігомеризації в суспензії основним мономером є стирол і його похідні з низькою температурою кипіння. Тому максимальні виходи продукту переважно є зіставними з кількістю стиrolу в вихідній сировині. Дослідження показали, що підвищення частки води у рецептурі суспензійної коолігомеризації типу “олія у воді” загалом сприяє перебігу процесу. Однак приріст виходу коолігомеру за збільшення частки води вдвічі є незначним і становить близько 2 % мас., характерними є також і підвищення ненасиченості і температури розм'якшення. Показник кольору отриманих коолігомерів є невисоким (20–30 мг $I_2/100\text{ мл}$ за йодометричною шкалою) і незначно змінюється у разі зміни співвідношення компонентів суспензійної коолігомеризації.

Після виділення світлого коолігомеру, одержуємо олігомеризат, збагачений переважно цінним смолоутворювальним компонентом – дициклопентадієном та іншими ненасиченими висококиплячими вуглеводнями. Олігомеризат є сировиною для отримання темних коолігомерів. Виходи продукту в цьому випадку є обернено пропорційні до виходів суспензійного процесу (27,5–29,4 % мас.). За своїми фізико-хімічними показниками коолігомери відрізняються нижчим показником ненасиченості, високою температурою розм'якшення, проте значно темнішим забарвленням. Аналогічний процес відбувався з використанням емульгатора зворотної суспензії для оцінки впливу процесу емульгування на вихід і фізико-хімічні показники продуктів коолігомеризації (табл. 2).

Таблиця 2

**Двостадійний процес коолігомеризації ненасичених вуглеводнів
фракції C_9 з використанням полігліцеролу полірицинолеату**
($T = 333\text{ K}$, $\tau = 3\text{ год}$; концентрація ініціатора 1,0 %мас.)

Назва показника	Суспензійна коолігомеризація фракції C_9 ($T = 333\text{ K}$, $\tau = 3\text{ год}$; концентрація ініціатора 1,0 %мас.)		
	Співвідношення фракція C_9 : вода		
	2:1 1:	1	1:2
Вихід, %мас. (в перерахунку на фр. C_9)	13,4 12,1		6,9
Бромне число коолігомеру, г $Br_2/100\text{ г}$	18,0 22,8		23
Температура розм'якшення, К	347 350		351
Колір за ЙМШ, мг $I_2/100\text{ мл}$	30 30		30
	Коолігомеризація в розчині непрореагованих залишків ($T = 453\text{ K}$, $\tau = 6\text{ год}$; концентрація ініціатора 1,0 %мас.)		
Вихід, %мас. (в перерахунку на фр. C_9)	31,8 32,0		22,0
Бромне число коолігомеру, г $Br_2/100\text{ г}$	10,3 12,0		13,3
Температура розм'якшення, К	310 321		341
Колір за ЙМШ, мг $I_2/100\text{ мл}$	80 60		60

Для суспензії “олія у воді” з використанням емульгатора другого роду спостерігаємо зниження виходу світлого коолігомеру зі збільшенням частки води. Суспензійна коолігомеризація типу “вода у олії” є чутливішою до зміни співвідношення дисперсійних фаз та середовища.

Як видно з проведених експериментальних досліджень, “ класична” коолігомеризація в розчині відходів фракції суспензійної коолігомеризації дозволяє отримати задовільні результати. Коолігомеризація збагаченої дициклопентадіеном сировини дає змогу отримати продукт з виходом 22–32 % у перерахунку на фракцію. Коолігомери, одержані на цьому етапі, характеризуються високим показником кольору, температурою розм’якшення, але низькою ненасиченістю.

Висновки. Проведено дослідження двостадійного процесу коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉. Досліджено вплив співвідношення компонентів на вихід і фізико-хімічні показники світлих коолігомерів на першій стадії коолігомеризації в суспензії. Для непрореагованих залишків суспензійного процесу, збагачених дициклопентадіеном, запропоновано проводити ініційовану коолігомеризацію в розчині. Отже, двостадійний метод дозволяє одержати два види коолігомеру з різними властивостями. Сумарний вихід при цьому коливається в межах 28,9–45,2 % мас. в перерахунку на фракцію. Запропонована технологія дозволяє отримати коолігомери різної марки з максимально можливим виходом продукту.

1. Думский Ю. В. *Химия и технология нефтеполимерных смол* / Ю. В. Думский, Б. И. Но, Г. М. Бутов. – М.: Химия. 1999. – 312 с. 2. Субтельний Р. О. *Одержання коолігомерів на основі суміші ненасичених вуглеводнів з використанням амінопероксидів: автореф. дис. ... канд. техн. наук: спец. 05.17.04 “Технологія продуктів органічного синтезу”* / Р. О. Субтельний; Нац. ун-т “Львівська політехніка”. – Львів, 2005. – 20 с. 3. Мітіна Н. Є. *Водно-дисперсійні плівкоутворювачі на основі кополімерів ненасиченої фракції C₉ термолізу нафти. Синтез та властивості* / Н. Є. Мітіна, О. С. Заїченко, М. М. Братичак, Л. Г. Політікова // *Хімічна промисловість України*, 2006. – № 3. – С. 14–17. 4. Орбчук О. М. *Дослідження суспензійної коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉, ініційованої органічними пероксидами* / О. М. Орбчук, У. В. Фуч, Р. О. Субтельний, Б. О. Дзіняк // *Восточно-Европейский журнал передових технологій. Технологии органических и неорганических веществ*. – 2013. – № 5/6 (65). – С.39–42. – ISSN 1729-3774.