

(рис. 3). Незважаючи на те, що перетворення моноетиладипінату на діестер відбувається у ~4,5–15 разів швидше за витрату монопропіладипінату, реакція АК і етанолу лімітується повільною витратою дикарбонової кислоти. Очевидно, що підвищення концентрації каталізатора у ~5 разів сприятиме збільшенню швидкості естерифікації АК етиловим спиртом.

Також встановлено, що естерифікація АК етанолом відбувається ефективно лише за більшого у 3,5–3,7 раза надлишку азеотропоутворювача порівняно із взаємодією між АК і 1-пропанолом (таблиця). Конверсія карбоксильних груп реагентів водночас залежить і від мольного співвідношення реагентів. Як видно з рис. 3, ступінь перетворення моноетиладипінату і АК зростає зі збільшенням надлишку етанолу і вмісту в реакційній суміші азеотропоутворювача. Одержана закономірність пояснюється фізико-хімічними властивостями потрібної суміші етанол–бензол–вода, зокрема покращенням відділення води у пастці Діна–Старка за умови достатнього надлишку азеотропоутворювача.

**Висновки.** Результати дослідження дають змогу запропонувати такі оптимальні умови одержання діестерів на основі АК і етанолу: мольне співвідношення спирт:АК – 2,5:1, концентрація каталізатора – 0,01 моль/л, вміст азеотропоутворювача у реакційній суміші – не менше за 20 мас. %. Естерифікацію АК 1-пропанолом доцільно здійснювати за співвідношення спирт:АК – 2,5:1 (мол.), концентрації каталізатора *n*-ТСК чи сульфатної кислоти – 0,011 та 0,023 моль/л, відповідно. Вміст азеотропоутворювача у реакційній суміші повинен бути не меншим за 10 мас. %.

1. *Технологія спирту* / В.О. Маринченко, В.А. Домарецький, П.Л. Шиян, В.М. Швець, П.С. Циганков, І.Д. Жолднер // Під ред. проф. В.О. Маринченка. – Вінниця: “Поділля – 2000”, 2003. – 496 с. 2. <http://www.dbe.dupont.com>. 3. G. Altnau. *Risikopotentiale von Lösemitteln systematisch bewerten.* – *Farbe&Lack.* – №9 (103). – 1997. – S. 34–37. 4. *Естерифікація адипінової кислоти спиртами C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub>.* Качмар-Кос Н.Я., Мельник С.Р. // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”.* – 2007. – № 609 – С. 180–183.

УДК 678. 747

Д.Б. Кічура, З.Г. Піх  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра технології органічних продуктів

## СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ ОЛІГОМЕРІВ НА ОСНОВІ ФРАКЦІЙ C<sub>5</sub> – C<sub>9</sub> РІДКИХ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ

© Кічура Д. Б., Піх З. Г., 2009

Наведено результати досліджень олігомеризації ненасичених вуглеводнів фракцій C<sub>5</sub> і C<sub>9</sub> рідких продуктів піролізу у присутності термічно стійких ініціаторів. Встановлено залежність виходу та фізико-хімічні характеристик синтезованих олігомерів від природи та концентрації ініціатора, температури і тривалості процесу.

**In this work the results of investigated oligomerization of the unsaturated hydrocarbons are contained in C<sub>5</sub> and C<sub>9</sub> fractions of liquid products of pyrolysis in the presence of the peroxides with high integral procedural decomposition temperature. The dependence of the yield, physical and chemical characteristics synthesized oligomers from nature and the quantity of initiators, the temperature and the duration of process has been investigated.**

**Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями.** У сучасних умовах розвитку нафтохімічної та нафтопереробної промисловостей особливої актуальності набуває проблема утилізації відходів промислових виробництв. До таких відходів належать фракції

рідких продуктів піролізу (РПП) етиленових виробництв, які містять у своєму складі ациклічні, циклічні моно- і диолефіни та алкілароматичні вуглеводні. Відтак постає проблема їх кваліфікованого використання. На більшості нафтопереробних та нафтохімічних виробництв існують багатотоннажні відходи процесів їх вторинної переробки, зокрема фракції  $C_5$  і  $C_9$  РПП, на основі яких методом олігомеризації отримують низькомолекулярні олігомери, відомі під назвою нафтополімерні смоли (НПС) [1–5].

Сьогодні в Україні існує дефіцит полімерних продуктів, які б містили різні функціональні групи (епоксидні, ангідридні, карбоксильні та ін.). Використання модифікатора на стадії синтезу є одним з методів одержання НПС із функціональними групами. Введення до їх складу полярних груп як в процесі синтезу, так і шляхом модифікації покращує їхні якісні та кількісні показники. Порівняно з модифікацією готових НПС цей метод є технологічнішим, оскільки відсутня стадія додаткової модифікації. Враховуючи це, детальніше досліджено коолігомеризацію фракції  $C_5$ - $C_9$  РПП та їх сумішей із ненасиченими сполуками, такими як: МА та АК, які зарекомендували себе якнайкраще [5, 6].

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Одним з найоптимальніших методів одержання реакційноздатних олігомерів є ініційована олігомеризація. Використання ініційованої олігомеризації є відносно нескладним у технологічному оформленні, на відміну від каталітичної олігомеризації, та забезпечує одержання олігомерів з добрими фізико-механічними та фізико-хімічними показниками. Використання ініціаторів дає змогу зменшити температуру реакції та тиск насичених парів вуглеводнів порівняно з термічною олігомеризацією й тим самим покращити колір та деякі інші характеристики синтезованих олігомерів [7 – 9].

У працях [10, 11] досліджено низку кисневмісних ініціаторів (пероксиди, гідропероксиди тощо) і визначено, що найефективнішим ініціатором олігомеризації олефінвмісних фракцій РПП, зокрема фракцій  $C_5$  і  $C_9$ , або їх суміші, є пероксид ди-*трет*-бутилу (ПДТБ), який забезпечує високі вихід вуглеводневого олігомеру і конверсію основних смолоутворюючих компонентів вихідної сировини. Цей процес в-ва реалізований на ЗАТ "Луکور" (м.Калуш, Івано-Франківська обл.).

**Мета роботи:** удосконалити синтез реакційноздатних олігомерів на основі доступних промислових ініціаторів, використовуючи вуглеводневі фракції  $C_5$  і  $C_9$  РПП з ненасиченими сполуками.

**Експериментальна частина.** Для синтезу олігомерів економічно доцільно використовувати сировину, що містить не менше 30 % мас. ненасичених реакційноздатних вуглеводнів (так званих смолоутворюючих компонентів). У РПП етиленових виробництв цінні дієни та арилалкени концентруються переважно у легкокиплячій фракції  $C_5$  (303...343 К) та у фракції  $C_8 - C_9$  (403...473 К). Сумарний вміст цих фракцій у піроконденсаті становить ~ 30...40 % мас. Вихід та склад олефінвмісних фракцій  $C_5$  і  $C_8 - C_9$  залежить від сировини та умов піролізу. Так, фракція  $C_5$  містить багато дієнових мономерів: ізопрену – 20...25 % мас., циклопентадієну (ЦПД) – 20...25 % мас., піперилєнів – 10...15 % мас. У фракції  $C_8 - C_9$  концентруються алкенілароматичні вуглеводні (стирол і його гомологи), інден та дициклопентадієн (ДЦПД) [10].

Досліджено вплив природи і концентрації ініціатора – 0,04 ...0,1 моль/л на вихід і фізико-хімічні характеристики реакційноздатних олігомерів за оптимальних умов проведення процесу олігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції  $C_5 - C_9$  РПП з МА, а саме: температури процесу в межах – 453 К, концентрації МА – 15 % мас., тривалість процесу – 6 год [12].

Як ініціатори олігомеризації обрано такі пероксиди:

добензоїлпероксид (ДБП)	– $(C_6H_5COO)_2$	– I;
<i>трет</i> -бутилпероксибензоат (ТБПБ)	– $(CH_3)_3COOCOC_6H_5$	– II;
ди- <i>трет</i> -бутилу пероксид (ПДТБ)	– $((CH_3)_3CO)_2$	– III;
<i>трет</i> -бутилгідропероксид (ТБГП)	– $(CH_3)_3COOH$	– IV.

Основні показники промислових пероксидних ініціаторів

Хімічна назва	Вміст [ O ], % мас.	Температура, К			Енергія активації, кДж/моль	Промислова назва
		$\tau_{1/2} = 1$ хв	$\tau_{1/2} = 1$ год	$\tau_{1/2} = 10$ год		
ДБП	6,62	403	364	345	130	Lucidol
ТБПБ	8,25	442	399	378	149	Trigonox C
ПДТБ	10,94	466	421	399	156	Trigonox B
ТБГП	17,75	538	472	440	131	Trigonox A

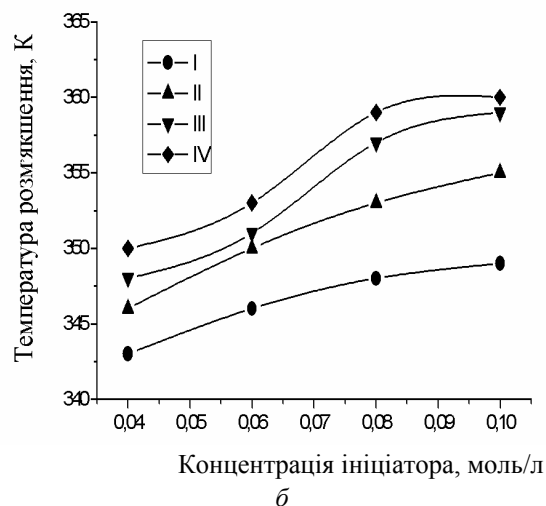
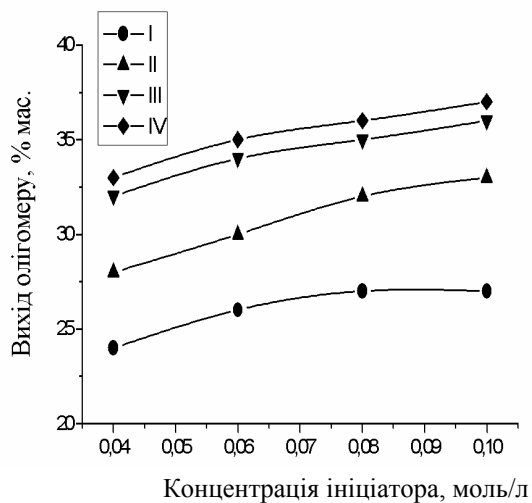
Як видно з табл.1, для порівняння впливу природи пероксидного ініціатора були вибрані: диацилпероксид (I), перестер (II), диалкілпероксид (III) і пероксикеталь (IV). Цікаво було дослідити, як впливає концентрація ініціатора на вихід та основні фізико-хімічні показники малеїнізованих олігомерів. У результаті проведених експериментальних досліджень одержано реакційноздатні олігомери, які мало чим відрізняються за своїми фізико-хімічними характеристиками, такими як: колір за йодометричною шкалою (ЙМШ), ненасиченість, температура розм'якшення та молекулярна маса. Збільшення концентрації ініціатора сприяє підвищенню виходу олігомерів та конверсії основних смолоутворюючих компонентів в інтервалі від 0,04 до 0,06 моль/л, подальше підвищення концентрації ініціатора не сприяє зростанню виходу олігомеру та конверсії вихідних мономерів.

Як видно з табл. 2, природа ініціатора та його концентрація істотно впливають на ненасиченість, вихід та молекулярну масу. Всі ці показники пов'язує склад вихідних фракцій РПП, а саме вмісту ненасичених реакційноздатних вуглеводнів, які легко вступають в реакцію олігомеризації при підвищенні концентрації ініціатора, але коли його кількість перевищує 0,06 моль/л, створюється надлишок ініціюючих радикалів, які, ймовірно, сприяють обриву радикального ланцюга, через що зменшується молекулярна маса, а вихід практично залишається незмінним або зростає не більше ніж на 1 %.

Таблиця 2

## Фізико-хімічні показники малеїнізованих олігомерів синтезованих в оптимальних умовах

Назва показників / ініціатора	I	II	III	IV
<i>C</i> ініціатора – 0,04 моль/л				
Бромне число, г Br <sub>2</sub> /100 г	71	64	53	59
Колір за ЙМШ, г J <sub>2</sub> /100 см <sup>3</sup>	30	30	30	30
Молекулярна маса	640	690	770	710
Число омилення, мг KOH/г	121	125	127	131
<i>C</i> ініціатора – 0,06 моль/л				
Бромне число, г Br <sub>2</sub> /100 г	66	57	48	55
Колір за ЙМШ, г J <sub>2</sub> /100 см <sup>3</sup>	40	30	30	30
Молекулярна маса	620	650	740	690
Число омилення, мг KOH/г	124	131	136	139
<i>C</i> ініціатора – 0,08 моль/л				
Бромне число, г Br <sub>2</sub> /100 г	60	53	42	51
Колір за ЙМШ, г J <sub>2</sub> /100 см <sup>3</sup>	30	30	30	40
Молекулярна маса	580	600	680	640
Число омилення, мг KOH/г	128	134	139	142
<i>C</i> ініціатора – 0,1 моль/л				
Бромне число, г Br <sub>2</sub> /100 г	55	51	40	46
Колір за ЙМШ, г J <sub>2</sub> /100 см <sup>3</sup>	30	30	30	40
Молекулярна маса	540	560	630	610
Число омилення, мг KOH/г	130	136	141	144



Вплив природи ініціатора та його концентрації на вихід (а) та температуру розм'якшення (б) олігомерів

Отже, підсумовуючи проведені експерименти, можна зробити висновок, про недоцільність підвищення концентрації ініціатора більше ніж на 0,06 моль/л, оскільки така його кількість не сприяє покращенню показників отриманих олігомерів. Аналогічні залежності отримали, використовуючи як модифікатор акрилову кислоту, яка якнайкраще зарекомендувала себе у таких синтезах з тією різницею, що акрилова кислота сприяє утворенню олігомеру з високою молекулярною масою та меншою температурою розм'якшення порівняно з малеїнізованими олігомерами.

Одним із найважливіших кількісних показників синтезованих олігомерів є вихід. Як видно з рисунка (А), вихід залежить більше від природи ініціатора та менше від його концентрації. На основі отриманих даних можна побудувати такий ряд активності пероксидів:

ПДТБ > ТБГП > ТБПБ > ДБП.

Такий ряд активності ініціаторів збігається з їх енергією активації термічного розкладу та часу піврозпаду та вмістом активного кисню відповідно (див. табл.1). Температура розм'якшення (див. рисунок, б) зростає зі збільшенням кількості ініціатора, але підвищення температури припиняється, коли концентрація перевищує 0,08 моль/л. Як показано на рисунку, б, температура розм'якшення зростає у міру активності вихідного пероксиду: диацилпероксид < перестер < диалкілпероксид < пероксикеталь. Хоча у випадках диалкілпероксиду і пероксикеталю різниця у показниках температури невелика, а залежність подібна. Для I і II пероксидів спостерігається прямо пропорційна залежність зміни виходу та температури розм'якшення олігомерів від природи та концентрації ініціатора.

Щодо числа омилення синтезованих смол, то як кількість ініціатора, так і його природа мало впливають на цей показник, який залишається в нормі щодо використання синтезованих олігомерів у лакофарбовій промисловості. Колір синтезованих олігомерів не перевищував 30...40 мг  $J_2/100$  см<sup>3</sup>. Синтезовані олігомери є твердими продуктами, розчинними в органічних розчинниках, які здатні сумішатися з іншими олігомерами. Їх можна використовувати як самостійно, так і взамін дорогих та дефіцитних алкідних, інден-кумаронових, стирольно-інденових, фенол-формальдегідних, а також каніфольно-малеїнових та інших смол. Така активна добавка при створенні композиційних матеріалів може істотно зменшити вартість вихідної полімерної композиції та покращити її експлуатаційні характеристики.

1. Кичура Д.Б. Синтез олигомеров на основе побочных продуктов этиленовых производств // Тезисы докладов IX Международной конференции по химии и физико-химии олигомеров "Олигомеры-IX". – Одесса. – 2005. – С. 284. 2. Kichura D., Dzinyak B. Using petrochemical productions for obtained of petroleum resins with carboxyl groups // Материали VI Международной конференции "Химия нефти и газа". – Томск (РФ). – 2006. – С. 346 – 349. 3. Kichura D., Dzinyak B. Synthesized modified petroleum resins // Тезисы докладов третьей Санкт-Петербургской

конференции молодых ученых с международным участием "Современные проблемы науки о полимерах". – СПб. (РФ). – 2007. – С. 142. 4. Кичура Д.Б., Дзіняк Б.О. Новое в технологии производства продуктов нефтепереработки и нефтехимии // Тезисы докладов международной научно-практической конференции "Нефтепереработка и нефтехимия-2007". – Уфа (РФ). – 2007. – С. 177 – 178. 5. Кичура Д.Б., Дзіняк Б.О. Використання побічних продуктів нафтопереробки для синтезу синтетичних смол // Тези четвертої науково-технічної конференції "Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості". – Львів. – 2007. – С. 108 – 109. 6. Кичура Д. Б., Мудра О. З. Дослідження синтезу олігомерів коолігомеризацією фракцій  $C_5$  і  $C_9$  // Матеріали за IV міжнародна научна практична конференція "Динамика изследвания-2008". – София (Болгария). – Т. 24. – 2008. – С. 3 – 6. 7. Курташ Ю. А., Кичура Д. Б., Субтельний Р. О., Дзіняк Б. О., Наюк Р. О. Сучасний стан нафтополімерних смол // *Materialy IV międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji "Aktualni problemi nowoczesnych nauk-2008"*. – Przemysl (Polska). – Т. 20. – 2008. – С. 8 – 10. 8. Бекирова Л. Нефтеполимерные смолы в СНГ // *Лакокрасочные материалы*. – 2008. – № 3. – С. 88– 95. 9. Кичура Д. Б., Дзіняк Б. О., Курташ Ю. А., Субтельний Р. О., Рыпка А. М. Комплексная переработка побочных продуктов нефтехимических производств // Тезисы докладов XII международной научно-технической конференции "Наукоёмкие химические технологии – 2008". – Волгоград (РФ). – 2008 – С. 82 – 83. 10. Думский Ю.В., Но Б. И., Бутов Г. М. Химия и технология нефтеполимерных смол. М.: Химия, 1999. – 302с. 11. Хайр Самер Салім. Технологія одержання нафтополімерних смол співолігомеризацією олефінівмісних фракцій  $C_5$  і  $C_9$ .: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Львів, 1999. – 17с. 12. Кичура Д.Б. Одержання карбоксилвмісних нафтополімерних смол.: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Львів, 2002. – 20с.

УДК 678.747

Р.О. Субтельний, Б.О. Дзіняк  
Національний університет "Львівська політехніка"  
кафедра технології органічних продуктів

## КООЛІГОМЕРИЗАЦІЯ ФРАКЦІЙ $C_5$ І $C_9$ РІДКИХ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ ДИЗЕЛЬНОГО ПАЛЬНОГО З ВИКОРИСТАННЯМ N1-(ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИМЕТИЛ)-4-ХЛОРАНІЛІНУ

© Субтельний Р.О., Дзіняк Б.О., 2009

Описано одержання коолігомерів на базі вуглеводневих фракцій  $C_5$  і  $C_9$  рідких продуктів піролізу використанням амінопероксидного ініціатора. Встановлено основні закономірності та вибрано оптимальні умови процесу коолігомеризації фракцій  $C_5$  і  $C_9$ .

The synthesis of cooligomers on the base of hydrocarbons fractions  $C_5$  і  $C_9$  fluid pirolizis products in the presence of aminoperoxide initiators have been described. The major features of the cooligomerization process of fractions  $C_9$  and  $C_5$  have been investigated and optimum conditions have been selected.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. На етиленових виробництвах як побічні продукти одержують значну кількість (25...35 %мас.) – рідких продуктів піролізу (РПП), що є складною сумішшю різноманітних вуглеводнів: олефінів, ароматичних, циклічних, вінілароматичних та інших. До складу РПП входять, зокрема, фракція  $C_9$  (423...473 К), яка містить значну кількість (до 60 %мас.) алкенілароматичних та дієнових вуглеводнів, та фракція