

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

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ІНІЦІЙОВАНОЇ ОЛІГОПЕРОКСИДОМ КООЛІГОМЕРИЗАЦІЇ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ ФРАКЦІЇ C₉

© Курташ Ю.А., Субтельний Р.О., Гаргай Х.І., Дзіняк Б.О., 2009

Наведено результати досліджень коолігомеризації суміші ненасичених вуглеводнів фракції C₉ піролізу дизельного пального в присутності олігопероксида. Встановлено основні закономірності, побудовано математичну модель, вибрано оптимальні умови процесу коолігомеризації.

The results of investigation of synthesis of cooligomers by fraction C₉ oligomerization in the presence of oligoperoxide initiators are presented. The major patterns of the process have been investigated, the mathematical model have been created and optimal conditions of cooligomerization process have been selected.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Враховуючи світове зростання цін на вуглеводневу сировину, постає питання ефективного використання відпадків виробництв шляхом їх глибокої і безвідходної переробки.

На виробництвах нафтохімічного комплексу накопичуються у великих кількостях побічні продукти, які містять аліфатичні та олефінвмісні моноциклічні та поліциклічні ароматичні вуглеводні, подальше використання яких дає змогу понизити собівартість виробництва основного продукту.

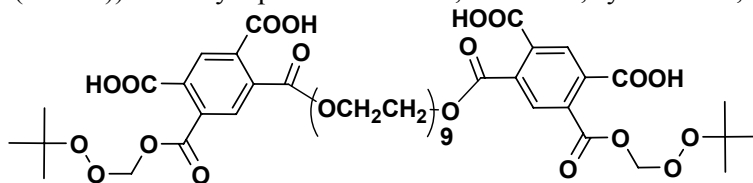
Одним з таких продуктів є фракція C₉ рідких продуктів піролізу (РПП) виробництва етилену. Наявність ненасичених сполук у фракції дає можливість отримувати на її основі коолігомери.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Синтез коолігомерів проводять радикальною (термічною та ініційованою) або йонною коолігомеризаціями [1]. У країнах СНГ у промислових масштабах коолігомери на основі ненасичених вуглеводнів фракцій C₅-C₉ отримують ініційованою та термічною коолігомеризаціями [2]. Як ініціатори використовують перокси- та азосполуки [3]. Добре себе зарекомендували ди-*трет*-бутилпероксид [4], *трет*-бутилгідропероксид, гідропероксид ізопропілбензолу. Проводились дослідження по використанню кремнійорганічних [5,6] та амінопероксидних ініціаторів [7,8].

Мета роботи. Мета роботи полягає у встановленні закономірностей коолігомеризації суміші ненасичених вуглеводнів фракції C₉ РПП в присутності олігопероксида, встановлення оптимальних умов проведення процесу.

Об'єкт дослідження. Як сировину для синтезу коолігомерів використовували фракцію C₉ рідких продуктів піролізу дизельного пального з такими фізико-хімічними характеристиками: густина – 945 кг/м³, бромне число – 41,67 г Br₂/100 г, вміст ненасичених сполук – 40,21 % мас., зокрема стиrolу – 4,53 %, дициклопентадієну (ДЦПД) – 12,78 %, ідену та метилінденів – 4,91 %.

Як ініціатор використовували поліфункціональний олігомерний пероксид (продукт конденсації поліетиленгліколю-9 (ПЕГ-9), піромілітового *ди*-ангідриду (ПМДА) та *трет*-бутилпероксиметанолу (ТБПМ)): молекулярна маса – 1091,02 г/моль, густина – 1,323 г/см³.



Обговорення результатів дослідження. Коолігомеризацію ненасичених вуглеводнів фракції С₉ проводили в герметично закритих гільзах з нержавіючої сталі в середовищі інертного газу (азоту), помічених у термостат. Непрореаговані вуглеводні відділяли атмосферною та вакуумною дистиляцією.

За результатами проведеного диференційно-термічного аналізу (ДТА) олігомерного ініціатора вибрали досліджуваний інтервал температур реакції коолігомеризації 423–473 К.

У попередніх дослідженнях [9] встановлено досліджуваний інтервал концентрацій ініціатора 0,009–0,042 моль/л.

Коолігомеризацію проводили впродовж 6 год.

Отримані результати наведені на рис. 1,2.

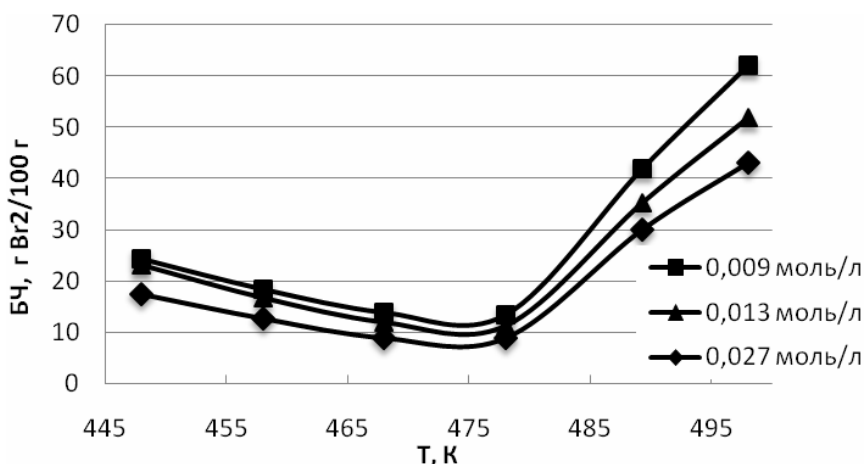


Рис. 1. Залежність БЧ коолігомеру від температури коолігомеризації та концентрації ініціатора ($\tau = 6$ год)

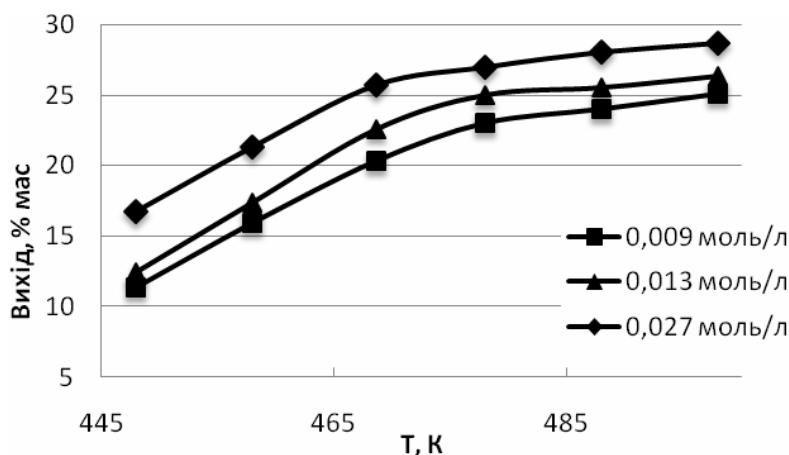
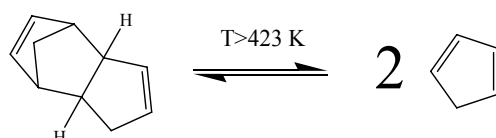


Рис. 2. Залежність виходу коолігомеру від температури коолігомеризації та концентрації ініціатора ($\tau = 6$ год)

Вивчаючи залежність ненасиченості отриманих коолігомерів, зазначили цікаву закономірність. До температури 473 К ненасиченість зменшується, про що свідчить зменшення бромного числа (БЧ), що відповідає відомим закономірностям коолігомеризації ненасичених вуглеводнів [1]. При підвищенні температури понад 473 К спостерігається різке зростання ненасиченості в подальшому досліджуваному інтервалі температур.

Вихід коолігомеру зростає в усьому досліджуваному інтервалі, проте при досягненні температури 473 К приріст його зменшується.

Аналізуючи отримані закономірності, можна зробити висновок, що із зростанням температури понад 423 К виникає процес мономеризації дициклопентадієну (ДЦПД) і перебіг цієї реакції зростає з підвищенням температури. При температурі понад 473 К концентрація вільних радикалів, утворених ініціатором, зменшується, і реакція плавно переходить з ініційованої в термічну коолігомеризацію:



А, як відомо, швидкість проходження термічної коолігомеризації є нижчою відносно ініційованої, тому утворений пентадієн приєднується тільки за одним ненасиченим зв'язком.

Для визначення оптимальних умов проведення процесу коолігомеризації та оптимізації проведення досліджень запропоновано математичну модель на основі планів другого порядку матриці центрального ортогонального композиційного планування (ОЦКП).

Результатом є регресивне рівняння полінома другого порядку загального вигляду:

$$y = b_0^* + \sum_{i=1}^n b_i X_i + \sum_{i<j} b_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^n b_{ii} X_i^2, \quad (1)$$

де X_i – досліджувані параметри, y – функція відгуку на зміну параметрів.

Підставивши необхідні параметри рівняння (1), спрогнозуємо властивості і характеристики отримуваних коолігомерів.

Для полегшення роботи використаємо симетричний план другого порядку. З допомогою цього плану шукають коефіцієнти рівняння регресії (1).

Обрахунки проводили з допомогою пакета математичних програм Mathcad.

Для побудови математичної моделі використали ОЦКП для двофакторного експерименту. Як функції відгуку y_B , $y_{БЧ}$ вибрали вихід цільового продукту (% мас.) та бромне число коолігомеру (г $Br_2/100$ гр.). Фактори впливу: x_1 – температура реакційної суміші (°С), x_2 – концентрація ініціатора (моль/л).

Основні характеристики плану досліджень наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Основні характеристики двофакторного ОЦКП

Фактор	Основний рівень	Інтервал змін
x_1 , К	473	25
x_2 , моль/л	0,016	0,017

Відповідно до вибраної моделі [10] зоряне плече $\alpha=1$.

Матриця планування і результати дослідів наведені в табл. 2.

Матриця двофакторного ОЦКП і результати дослідів

Фрагмент плану	№ дослідів	X ₁	X ₂	X ₁ X ₂	X* ₁	X* ₂	Ув	Убч
Ядро плану	1	+1	+1	+1	+0,33	+0,33	29,60	64,48
	2	-1	+1	-1	+0,33	+0,33	16,07	26,90
	3	+1	-1	-1	+0,33	+0,33	24,05	51,83
	4	-1	-1	+1	+0,33	+0,33	9,50	23,10
Досліди в "зоряних" точках	5	+1	0	0	+0,33	-0,67	26,38	62,07
	6	-1	0	0	+0,33	-0,67	12,40	24,30
	7	0	+1	0	-0,67	+0,33	25,70	16,20
	8	0	-1	0	-0,67	+0,33	18,40	11,30
Центр плану	9	0	0	0	-0,67	-0,67	22,00	13,50

Для розрахунку коефіцієнтів та виведення рівняння регресії складена програма в середовищі MathCAD.

Підставивши значення коефіцієнтів у рівняння (1), отримаємо:

$$y_{\text{в}} = 7,01X_1 + 3,237X_2 - 2,673X_1^2 - 0,013X_2^2 - 0,255X_1X_2 + 22,247$$

Здійснимо перехід від кодіваних до фізичних змінних рівняння регресії. При цьому скористаємось основним рівнянням та межами змін факторів, наведених в табл. 1.

У результаті отримаємо регресивне рівняння.

$$B = 4,342x_1 - 1,133x_1x_2 - 0,004x_1^2 - 166,658x_2^2 + 900,029x_2^2 - 1079,030 \quad (2)$$

де B – вихід коолігомеру, % мас; x₁, x₂ – значення температури проведення процесу коолігомеризації (K) та концентрації ініціатора (моль/л) відповідно.

Графічно залежність виходу коолігомеру від температури процесу зображено на рис. 4.

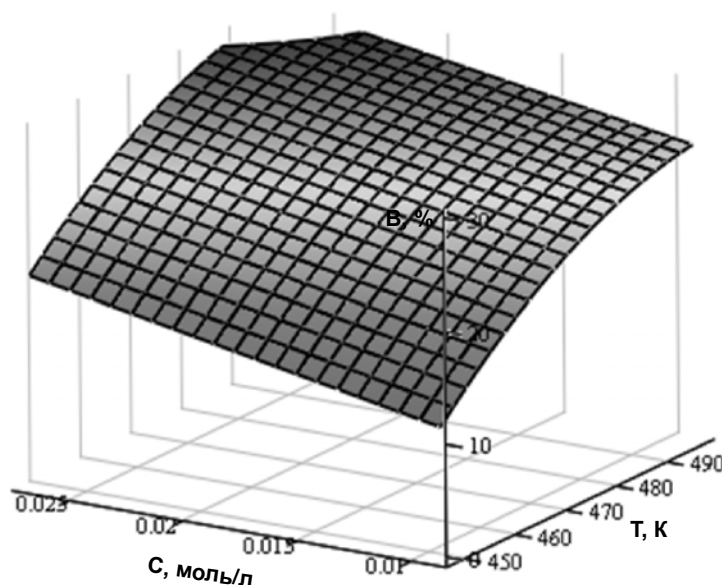


Рис. 4. Залежність виходу коолігомеру від температури та концентрації ініціатора ($\tau=6$ год)

Для вивчення впливу умов проведення процесу на зміну ненасиченості отримуваних коолігомерів за створеною моделлю було розраховано значення коефіцієнтів регресії та отримано регресивне рівняння, яке описує цю залежність:

$$BЧ = 0,045x_1^2 + 10,189x_1x_2 - 41,830x_1 - 17591,713x_2^2 - 3960,664x_2^2 + 9766,335 \quad (3)$$

де БЧ – бромне число коолігомеру, г Br₂/100 гр; x₁, x₂ – значення температури проведення процесу коолігомеризації (K) та концентрації ініціатора (моль/л) відповідно.

Графічно залежність бромного числа коолігомеру від температури процесу та концентрації ініціатора зображено на рис. 5.

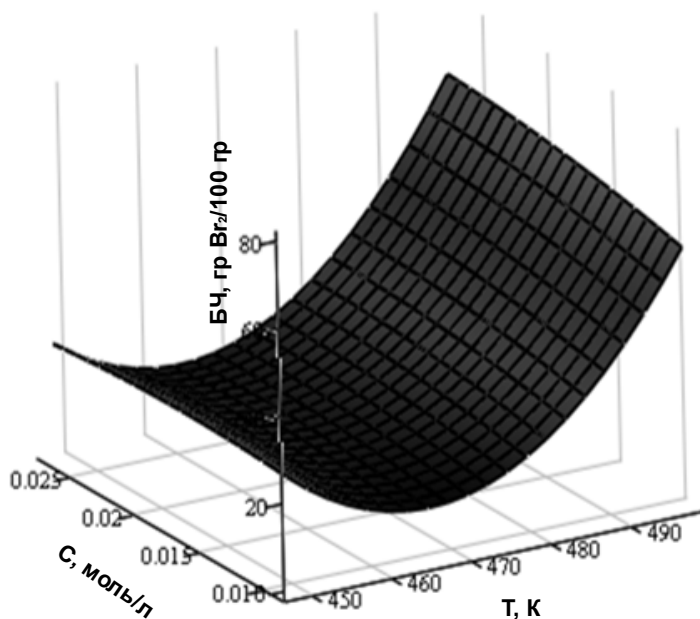


Рис. 5. Залежність БЧ коолігомеру від температури та концентрації ініціатора ($\tau=6$ год)

Отримані регресивні рівняння дають можливість розрахувати з достатньою точністю вихід отриманого коолігомеру та його бромне число в межах досліджуваного інтервалу температур та концентрації ініціатора та детально проаналізувати вплив факторів експерименту на технологічні показники і визначити оптимальні умови проведення процесу.

Аналізуючи дані фізико-хімічних властивостей отриманих коолігомерів (табл. 3), слід зазначити, що показник кольору НПС отриманих на основі фракції C_9 піролізу дизельного палива є вищим порівняно зі смолами, отриманими на основі фракції C_9 піролізу бензину. Це пов'язано з вищим вмістом ДЦПД у вихідній сировині.

Таблиця 3

Залежність фізико-хімічних властивостей НПС від температури коолігомеризації та концентрації ініціатора процесу

Назва показника	Температура, К								
	448			473			498		
Концентрація ініціатора, моль/л	0,009	0,013	0,027	0,009	0,013	0,027	0,009	0,013	0,027
Температура розм'якшення, К	361	349	325	366	360	328	360	393	345
Колір за ЙМШ*, мг $J_2/100$ см ³	80	90	100	90	100	100	100	110	120
Молекулярна маса	760	730	680	720	695	650	700	660	630

*Йодометрична шкала

На основі математичної моделі та значень фізико-хімічних показників отриманих коолігомерів встановлені оптимальні умови коолігомеризації при тривалості 6 год:

концентрація ініціатора, моль/л 0,027;
 температура реакції, К 473;

Отримані коолігомери відповідають ТУ 2451-089-05766801-99. Застосовуються як компоненти для виробництва будівельних фарб, оліф та модифікації плівкоутворюючих речовин, для клейових композицій у взуттєвій промисловості. А також впроваджуються у виробництво гумово-технічних виробів та штучних замінників шкіри, як ефективні пластифікатори замість індекумаронових смол та каніфолі, полімербетонів (підвищуючи їх міцність, морозостійкість, знижують водонепроникність), будівельних мастик для облицювання стін, для гідроізоляції (мають добру адгезію до бетону).

Висновки. На основі проведених досліджень розраховано регресивні рівняння залежності ненасиченості коолігомеризації ненасичених вуглеводнів, встановлено оптимальні умови коолігомеризації фракції C₉ пролізу дизельного пального.

1. Думський Ю.В. *Химия и технология нефтеполимерных смол* / Ю.В. Думський, Б.И. Но, Г.М. Бутов. – М.: Химия, 1999. – 312 с. 2. *Нефтеполимерные смолы в СНГ* / Евразийский химический рынок №3, С. 88-95. 3. Constantin V. Uglea, *Synthesis and Characterization of Oligomers* / V. Uglea Constantin, Ioan I. Negulescu. - CRC Press, 1991. – 384 p. 4. Пат. 65927 UA, МПК C08F 36/22 Спосіб одержання нафтополімерної смоли / Р.О. Дідошак, В.Л. Старчевський; заявник Нац. ун-т "Львівська політехніка". - № 2003076177; заявл. 03.07.2003; опубл. 15.04.2004. 5. Дзіняк Б.О. Синтез нафтополімерних смол з використанням кремній-органічного пероксиду / Б.О. Дзіняк, Г.Я. Магорівська, Р.О. Субтельний, О.С. Іванців // Вісник Нац. ун-ту „Львівська політехніка”. Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2000. – № 414. – С. 119–122. 6. Магорівська Г.Я. Синтез нафтополімерних смол з використанням ненасиченого кремнійорганічного трипероксиду / Г.Я. Магорівська, Б.О. Дзіняк // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – № 3. – С. 87–91. 7. Субтельний, Р. О. Олігомеризація фракції C₉ з використанням N-заміщених амінопероксидов / Р.О. Субтельний, Б.О. Дзіняк, В.В. Кочубей // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. - № 1. – С. 92–95. 8. Субтельний, Р.О. N-заміщені алкіламінопероксиди та їх використання при одержанні нафтополімерних смол / Р.О. Субтельний, Ю.А. Курташ, В.О. Федорова, Б.О. Дзіняк // Третя Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”: Тез. доп. – К., 2002. – С. 42–43. 9. Курташ Ю.А. Коолігомеризація ненасичених вуглеводнів фракції C₉ в присутності олігопероксиду / Ю.А. Курташ, Р.О. Субтельний, Ю.О. Проник, Б.О. Дзіняк // Вісник Нац. ун-ту „Львівська політехніка”. Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2007. – № 590. – С. 173–176. 10. Сатин С.Н. Теоретические основы планирования экспериментальных исследований в химии и химической технологии / С.Н. Сатин, А.Е. Пунич. - Л., 1979. – 68 с.